

## ЗМІСТ

<b>РОЗДІЛ 1</b>	<b>ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ</b>	<b>7</b>
1.1	ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ АТОМНО_МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТЕОРІЇ	7
1.2	НАЙВАЖЛИВІШІ ПОНЯТТЯ АТОМНО_МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЧЕННЯ	8
1.2.1	АТОМ	8
1.2.2	МОЛЕКУЛА	11
1.2.3	ХІМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ	13
1.2.4	ПРОСТІ ТА СКЛАДНІ РЕЧОВИНИ	16
1.2.5	ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ	19
1.3	ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ	26
1.3.1	Закон збереження маси і енергії	26
1.3.2	ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ	28
1.3.3	ЗАКОН ОБ'ЄМНИХ СПІВВІДНОШЕНЬ Гей-Люссака	29
1.3.4	ЗАКОН АВОГАДРО	30
1.3.5	ОСНОВНІ ГАЗОВІ ЗАКОНИ	34
1.3.6	ЗАКОН ПАРЦІАЛЬНОГО ТИСКУ (ЗАКОН ДАЛЬТОНА)	35
1.3.7	ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ	36
1.4	ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ	41
1.5	ВИСНОВКИ	50
1.6	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ»	51
1.6.1	ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ	51
1.6.2	ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ	56
1.6.3	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ	58
1.6.4	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ	63
<b>РОЗДІЛ 2</b>	<b>БУДОВА АТОМА</b>	<b>65</b>
2.1	ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ СУЧАСНОЇ МОДЕЛІ АТОМА	65
2.2	КВАНТОВА ТЕОРІЯ БУДОВИ АТОМА	74
2.3	АТОМНІ ОРБІТАЛІ	78
2.4	ПОСЛІДОВНІСТЬ ЗАПОВНЕННЯ ЕЛЕКТРОНАМИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ	84
2.4.1	ПРИНЦИП ПАУЛІ	84
2.4.2	ПРИНЦИП МІНІМУМУ ЕНЕРГІЇ	84
2.4.3	ПРАВИЛО ГУНДА	87
2.5	ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ	88
2.6	ВИСНОВКИ	90
2.7	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «БУДОВА АТОМА»	91
2.7.1	ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ	91
2.7.2	ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ	94
2.7.3	ЗАВДАННЯ ПО ВСТАНОВЛЕННЮ ВІДПОВІДНОСТІ	95
2.7.4	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ	97
<b>РОЗДІЛ 3</b>	<b>ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА ЯК ПРИРОДНА КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА ЕЛЕКТРОННИМИ СТРУКТУРАМИ АТОМІВ</b>	<b>98</b>
3.1	ЕЛЕКТРОННІ СТРУКТУРИ АТОМІВ	99
3.1.1	ЕЛЕМЕНТИ МАЛИХ ПЕРІОДІВ	101

3.1.2	<b>ЕЛЕМЕНТИ ВЕЛИКИХ ПЕРІОДІВ</b> .....	103
3.2	<b>ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА І СТРУКТУРА ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ</b> .....	106
3.2.1	<b>ПЕРІОДИ</b> .....	108
3.2.2	<b>ГРУПИ</b> .....	110
3.3	<b>ПЕРІОДИЧНІСТЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ</b> .....	112
3.3.1	<b>АТОМНІ ТА ЙОННІ РАДІУСИ</b> .....	112
3.3.2	<b>ЕНЕРГІЯ ЙОНІЗАЦІЇ</b> .....	116
3.3.3	<b>СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНА</b> .....	118
3.3.4	<b>ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ</b> .....	119
3.4	<b>ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ</b> .....	121
3.5	<b>ВИСНОВКИ</b> .....	125
3.6	<b>ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА»</b> .....	126
3.6.1	<b>ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ</b> .....	126
3.6.2	<b>ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ</b> .....	133
3.6.3	<b>ЗАВДАННЯ ПО ВСТАНОВЛЕННЮ ВІДПОВІДНОСТІ</b> .....	135
3.6.4	<b>ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ</b> .....	139
<b>Розділ 4</b>	<b>ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК</b> .....	<b>141</b>
4.1	<b>ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ</b> .....	142
4.1.1	<b>ВАЛЕНТНІСТЬ</b> .....	143
4.2	<b>ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ</b> .....	144
4.3	<b>КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК</b> .....	150
4.3.1	<b>МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ</b> .....	151
4.3.2	<b>МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ</b> .....	153
4.3.3	<b>МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ</b> .....	154
4.3.4	<b>ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ОРБІТАЛЕЙ</b> .....	163
4.3.5	<b>ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ</b> .....	173
4.3.6	<b>ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК З КОВАЛЕНТНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ</b> .....	181
4.4	<b>ЙОННИЙ ЗВ'ЯЗОК</b> .....	183
4.4.1	<b>ТЕОРІЯ ЙОННОГО ЗВ'ЯЗКУ</b> .....	184
4.4.2	<b>ХАРАКТЕРИСТИКИ ЙОННОГО ЗВ'ЯЗКУ</b> .....	185
4.4.3	<b>ВЛАСТИВОСТІ ЙОННИХ СПЛУК</b> .....	187
4.5	<b>МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК</b> .....	187
4.6	<b>ДАЛЬНОДІЮЧИЙ ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК</b> .....	189
4.6.1	<b>ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК</b> .....	190
4.6.2	<b>МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ</b> .....	194
4.7	<b>ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ</b> .....	196
4.8	<b>ВИСНОВКИ</b> .....	204
4.9	<b>ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК»</b> .....	205
4.9.1	<b>ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ</b> .....	205
4.9.2	<b>ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ</b> .....	210
4.9.3	<b>ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ</b> .....	211
4.9.4	<b>ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ</b> .....	216
<b>Розділ 5</b>	<b>БУДОВА РЕЧОВИН</b> .....	<b>217</b>
5.1	<b>АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИН</b> .....	217
5.2	<b>ГАЗОПОДІБНИЙ СТАН</b> .....	220

5.3	РІДКИЙ СТАН РЕЧОВИНИ .....	221
5.4	БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН .....	222
5.4.1	АМОРФНИЙ І КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН ТВЕРДИХ РЕЧОВИН .....	223
5.4.2	КРИСТАЛІЧНІ ГРАТКИ .....	226
5.4.3	БУДОВА РЕАЛЬНОГО КРИСТАЛУ .....	231
5.4.4	ОСНОВИ ЗОННОЇ ТЕОРІЇ .....	234
5.4.5	ТИПИ ТВЕРДИХ ТІЛ .....	236
5.5	ВИСНОВКИ .....	239
5.6	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «БУДОВА РЕЧОВИН» .....	240
5.6.1	ЗАВДАННЯ З ОДНИМ АБО КІЛЬКОМА ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ .....	240
<b>РОЗДІЛ 6</b>	<b>ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ .....</b>	<b>244</b>
6.1	ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ТА ВЕЛИЧИНИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ .....	244
6.2	ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ .....	247
6.3	ЕНТАЛЬПІЯ. ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЇ .....	248
6.4	ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ .....	252
6.5	ЕНТРОПІЯ. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ .....	256
6.6	НАПРЯМЛЕНІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ЕНЕРГІЯ ГІББСА .....	261
6.7	ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ .....	264
6.8	ВИСНОВКИ .....	266
6.9	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ» .....	267
6.8.1	ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ .....	267
6.9.3	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ .....	272
5.8.4	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ .....	275
<b>РОЗДІЛ 7</b>	<b>ХІМІЧНА КІНЕТИКА І ХІМІЧНА РІВНОВАГА .....</b>	<b>278</b>
7.1	ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ .....	278
7.2	ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ .....	279
7.2.1	ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГЕНТІВ .....	283
7.2.2	ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ .....	286
7.2.3	ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ .....	290
7.3	КАТАЛІЗ .....	291
7.4	ШВИДКІСТЬ ГЕТЕРОГЕННИХ РЕАКЦІЙ .....	296
7.5	ХІМІЧНА РІВНОВАГА .....	297
7.5.1	НЕОБОРОТНІ ТА ОБОРОТНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ .....	297
7.5.2	УМОВА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ .....	298
7.5.3	КОНСТАНТА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ .....	300
7.5.4	ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ХІМІЧНУ РІВНОВАГУ .....	301
7.6	ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ .....	303
7.7	ВИСНОВКИ .....	307
7.8	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ХІМІЧНА КІНЕТИКА І ХІМІЧНА РІВНОВАГА» .....	308
7.8.1	ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ .....	308
7.8.2	ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ .....	316
7.8.3	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ .....	319

<b>РОЗДІЛ 8</b>	<b>ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ.ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ .....</b>	<b>321</b>
8.1	ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ.....	321
8.2	ІСТИННІ РОЗЧИНИ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ.....	327
8.3	УТВОРЕННЯ РОЗЧИНІВ .....	329
8.4	КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ .....	332
8.5	РОЗЧИННІСТЬ.....	334
8.5.1	<b>РОЗЧИННІСТЬ ГАЗІВ .....</b>	<b>336</b>
8.5.2	<b>РОЗЧИННІСТЬ РІДИН.....</b>	<b>337</b>
	При змішуванні двох рідин може спостерігатися декілька випадків: .....	337
8.5.3.	<b>РОЗЧИННІСТЬ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН.....</b>	<b>338</b>
8.6	ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ .....	340
8.6.1	<b>ЗАКОНИ РАУЛЯ.....</b>	<b>340</b>
8.6.2	<b>ЗАКОН ОСМОТИЧНОГО ТИСКУ.....</b>	<b>344</b>
8.7	ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ.....	347
8.8	ВИСНОВКИ .....	353
8.9	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ» .....	354
8.9.1	<b>ЗАВДАННЯ З ОДИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ .....</b>	<b>354</b>
8.9.2	<b>ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ.....</b>	<b>359</b>
8.9.3	<b>ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ.....</b>	<b>361</b>
<b>РОЗДІЛ 9</b>	<b>ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....</b>	<b>363</b>
9.1	ЕЛЕКТРОЛІТИ І НЕЕЛЕКТРОЛІТИ .....	363
9.2	ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ .....	366
9.2.1	<b>СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ.....</b>	<b>367</b>
9.2.2	<b>КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ.....</b>	<b>370</b>
9.2.3	<b>ЗАКОН РОЗВЕДЕННЯ ОСТВАЛЬДА .....</b>	<b>372</b>
9.2.4	<b>ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ З ПОЗИЦІЙ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ .....</b>	<b>373</b>
9.3	ТЕОРІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	376
9.4	РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	378
9.4.1	<b>ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ .....</b>	<b>378</b>
9.4.2	<b>ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ.....</b>	<b>380</b>
9.4.3	<b>ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК .....</b>	<b>381</b>
9.4.4	<b>РЕАКЦІЇ У РОЗЧИНАХ ЕЛКТРОЛІТІВ .....</b>	<b>386</b>
9.4.5	<b>ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ .....</b>	<b>388</b>
9.5	ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ.....	395
9.6	ВИСНОВКИ .....	404
9.7	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ» .....	405
9.7.1	<b>ЗАВДАННЯ З ОДИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ .....</b>	<b>405</b>
9.7.2	<b>ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ.....</b>	<b>410</b>
9.7.3	<b>ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ.....</b>	<b>413</b>
<b>РОЗДІЛ 10</b>	<b>ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ .....</b>	<b>416</b>
10.1	СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ .....	416
10.2	ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ .....	419
10.3	ВІДНОВЛЮВАЛЬНА І ОКИСНЮВАЛЬНА ЗДАТНІСТЬ РЕЧОВИН.....	421



10.3.1	ТИПОВІ ВІДНОВНИКИ .....	421
10.3.2	ТИПОВІ ОКИСНИКИ .....	422
10.3.3	ОКИСНО-ВІДНОВНА ДВОЇСТІТЬ .....	424
10.4	РІВНЯННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ .....	425
10.4.1	МЕТОД ЕЛЕКТРОННОГО БАЛАНСУ .....	425
10.4.2	ЙОННО-ЕЛЕКТРОННИЙ МЕТОД .....	427
10.4.3	ТИПИ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ .....	428
10.5	НАПРЯМОК ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ.....	429
10.6	ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ.....	432
10.7	ВИСНОВКИ .....	441
10.8	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ».....	441
10.7.1	ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ .....	441
10.7.2	ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ.....	446
10.7.3	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ.....	449
10.7.4	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ .....	450
<b>РОЗДІЛ 11</b>	<b>ЗАГАЛЬНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ.....</b>	<b>451</b>
11.1	ПОЧАТКОВІ ПОНЯТТЯ ЕЛЕКТРОХІМІЇ.....	451
	<b>Сукупність всіх речовин, що беруть участь в окремому електрохімічному процесі, називається електрохімічною системою. ....</b>	<b>452</b>
11.2	ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР .....	452
11.3	ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ .....	455
11.4	ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ РЯД НАПРУГ МЕТАЛІВ .....	459
11.5	ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ.....	461
11.5.1	ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ .....	462
11.5.2	АКУМУЛЯТОРИ.....	466
11.5.3	ПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ.....	469
11.6	ЕЛЕКТРОЛІЗ.....	470
11.6.1	ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	472
11.6.2	ЗАКОНИ ЕЛЕКТРОЛІЗУ .....	477
11.6.3	ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ .....	478
11.7	НАПРУГА РОЗКЛАДАННЯ. ПОЛЯРИЗАЦІЯ .....	485
11.7	ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ .....	487
11.8	ВИСНОВКИ .....	497
11.9	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ЗАГАЛЬНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ» .....	498
11.9.1	ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ .....	498
11.9.2	ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ.....	502
11.9.3	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ.....	503
11.9.4	ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ .....	506
<b>РОЗДІЛ 12</b>	<b>КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ .....</b>	<b>508</b>
12.1	ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОРОЗІЮ .....	508
12.2	ХІМІЧНА КОРОЗІЯ .....	511
12.3	ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ .....	512
12.3.1	ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ.....	516

<b>12.3.2</b>	<b>ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ</b> .....	521
12.4	ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ.....	521
<b>12.4.1</b>	<b>МЕТОДИ ДІЇ НА МЕТАЛ</b> .....	521
<b>12.4.2</b>	<b>МЕТОДИ ДІЇ НА КОРОЗІЙНЕ СЕРЕДОВИЩЕ</b> .....	524
<b>12.4.3</b>	<b>ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ЗАХИСТУ</b> .....	525
12.5	ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ.....	527
12.6	ВИСНОВКИ .....	528
12.7	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ».....	528
<b>12.7.1</b>	<b>ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ</b> .....	528
<b>12.7.2</b>	<b>ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ</b> .....	532
<b>12.7.3</b>	<b>ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ</b> .....	533
<b>Тема 13</b>	<b>КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ</b> .....	<b>536</b>
13.1	ПОЧАТКОВІ ВІДОМОСТІ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ.....	536
13.2	КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ .....	538
<b>13.3</b>	<b>КЛАСИФІКАЦІЯ</b> .....	541
13.4	НОМЕНКЛАТУРА.....	545
13.5	Ізомерія комплексних сполук.....	547
13.6	СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК.....	548
13.7	ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ .....	551
13.8	УТВОРЕННЯ ТА РУЙНУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ .....	557
13.10	ВИСНОВКИ .....	566
13.11	ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ».....	567
<b>13.11.1</b>	<b>ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ</b> .....	567
<b>13.11.2</b>	<b>ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ</b> .....	572
<b>13.11.3</b>	<b>ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ</b> .....	573

## **РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ**

- 1 Основні положення атомно-молекулярної теорії
- 2 Найважливіші поняття атомно-молекулярного вчення
  - 2.1 Атом
  - 2.2 Молекула
  - 2.3 Хімічний елемент
  - 2.4 Прості та складні речовини
  - 2.5 Хімічні реакції, їх класифікація
- 3 Основні закони хімії
  - 3.1 Закон збереження маси і енергії
  - 3.2 Закон сталості складу
  - 3.3 Закон об'ємних співвідношень Гей-Люссака
  - 3.4 Закон Авогадро
  - 3.5 Основні газові закони
  - 3.6 Закон парціального тиску (закон Дальтона)
  - 3.7 Закон еквівалентів
- 4 Приклади розв'язання типових задач
- 5 Висновки
- 6 Тестовий контроль з теми «Основні поняття та закони хімії»

Хімія як наука бере початок з другої половини XVII ст., саме в цей час вперше було застосовано кількісні методи дослідження хімічних реакцій. За допомогою кількісних методів протягом XVIII-XIX ст. були встановлені основні поняття і закони хімії, що зумовило подальший розвиток хімії як точної природничої науки.

У створенні атомно-молекулярного вчення можна виділити три фундаментальні етапи:

1. Виникнення ідеї про існування атомів та зародження атомістичної теорії (Левкіпп, Демокрит).
2. Перше експериментальне підтвердження атомістичної теорії у дослідах із стиснутим повітрям (Бойль, Маріотт).
3. Відкриття можливості сполучення атомів у молекули (закон кратних відношень Дальтона) та встановлення формул газоподібних речовин (закони Гей-Люссака і Авогадро).

### **1.1 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТЕОРІЇ**

Формулювання основних положень атомно-молекулярної теорії у різних літературних джерелах дещо відрізняються, але сучасним уявленням найбільшою мірою відповідають такі тези.

1. Речовини мають дискретну природу. Вони складаються з частинок (структурних елементів речовини) – молекул, атомів, йонів.

2. Частинки речовин безперервно рухаються.
3. Між частинками речовин діють сили взаємного притягання і відштовхування.
4. Між складовими частинками речовин є відстані, розмір яких залежить від агрегатного стану.
5. Молекули складаються з атомів.
6. Молекули зберігаються при фізичних явищах і руйнуються під час хімічних реакцій.
7. Атоми під час хімічних процесів залишаються неподільними, але перегруповуються, внаслідок чого утворюються нові сполуки.
8. Різноманітність речовин у природі зумовлена різними сполученнями атомів, завдяки чому можуть виникати речовини з молекулярною або немоллекулярною будовою.

## 1.2 НАЙВАЖЛИВІШІ ПОНЯТТЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЧЕННЯ

Згідно з атомно-молекулярним вченням, головними об'єктами хімії є атоми, молекули, хімічні елементи, прості та складні речовини.

### 1.2.1 АТОМ

Атоми – хімічно неподільні частинки, що зберігаються під час хімічних реакцій (не виникають і не руйнуються). Але при цьому в них частково може змінюватися будова електронної оболонки, внаслідок чого відбувається утворення йонів або змінення ступенів окиснення. Одночасно руйнуються одні комбінації атомів і утворюються інші, тобто має місце перегруповування атомів у нові речовини. Хімічні реакції є особливим видом руху матерії – хімічною формою руху. Однак атоми руйнуються у процесі ядерних реакцій.

Відомо багато формулювань поняття «атом», але найбільш вдалим є сучасне визначення, що 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 – це система, що складається з ядра і електронної оболонки (рис.1.1).

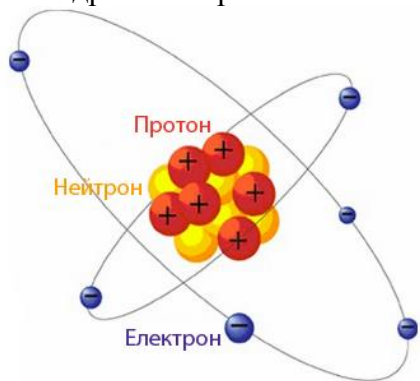


Рисунок 1.1 – Спрощена модель будови атома і атомного ядра

До складу атомного ядра, радіус якого у 10000 разів менший ( $10^{-14}$ – $10^{-15}$  м) за радіус атома ( $\sim 10^{-10}$  м), входять позитивно заряджені частинки – протони й електронейтральні частинки – нейтрони. Електронна оболонка, розмір якої визначає радіус усього атома, – це сукупність електронів. 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 електронейтральною частинкою. Протони, нейтрони і електрони є *субатомними частинками* (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Субатомні частинки

Частинка	Заряд	Маса	
		кг	а. о. м.
Протон	+1	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00728
Нейтрон	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00867
Електрон	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0,000549

Маси протону і нейтрону практично однакові, а маса електрона у 1836 разів менше, тому *уся маса атома фактично зосереджена в його ядрі*. З цієї причини густина речовини в ядрі фантастично велика – порядку  $10^{13}$ – $10^{14}$  г/см<sup>3</sup>. (Для порівняння: сірниковий коробок, наповнений речовиною з такою густиною, важив би приблизно 2,5 мільярди тонн!) 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 системі елементів. *Заряд ядра атома дорівнює порядковому номеру елемента (закон Мозлі)*.

Оскільки маси атомів дуже малі і оперувати їх абсолютними величинами при розрахунках незручно, в хімії введена позасистемна одиниця вимірювання, яка називається *атомною одиницею маси* (а. о. м.) і дорівнює одній дванадцятій масі атома ізотопу Карбону-12 ( $m(\text{атома } ^{12}\text{C}) = 19,92 \cdot 10^{-27}$  кг) (рис.1.2):

$$1 \text{ а. о. м.} = 1/12 m(\text{атома } ^{12}\text{C}) = \frac{1}{12} 19,92 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

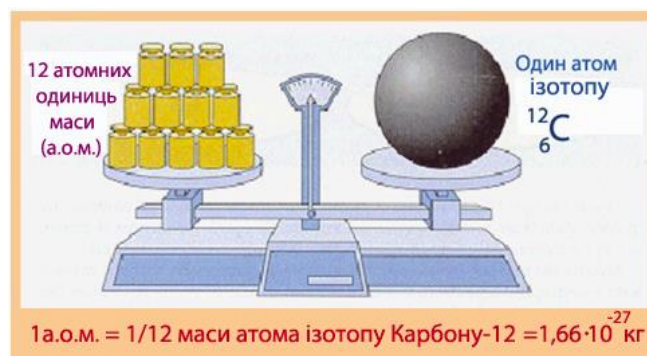


Рисунок 1.2 – Атомна одиниця маси дорівнює 1/12 маси атома ізотопу Карбону-12

**Відносна атомна маса  $A_r$**  – це фізична величина, що дорівнює відношенню середньої маси атома елемента до однієї дванадцятої маси атома ізотопу Карбону-12.

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

У системі вимірювань СІ  $A_r$  – безрозмірна величина. Позасистемна одиниця вимірювання відносної атомної маси – а. о. м. Наприклад, відносні атомні маси елементів Гідрогену і Урану дорівнюють:

$$A_r(\text{H}) = \frac{m(\text{атома H})}{1/12m(\text{атома}^{12}\text{C})} = \frac{1,67 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 1,088 \text{ а.е.м.},$$

$$A_r(\text{U}) = \frac{395,13 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 238,03 \text{ а.е.м.}$$

Абсолютна маса атома дорівнює добутку його відносної атомної маси на 1/12 маси атома Карбону –12, наприклад:

$$m \text{ ат.}(\text{O}) = A_r(\text{O}) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 16 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 26,56 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

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 (рис.1.3). Саме тому в періодичній системі вказується середня відносна атомна маса.

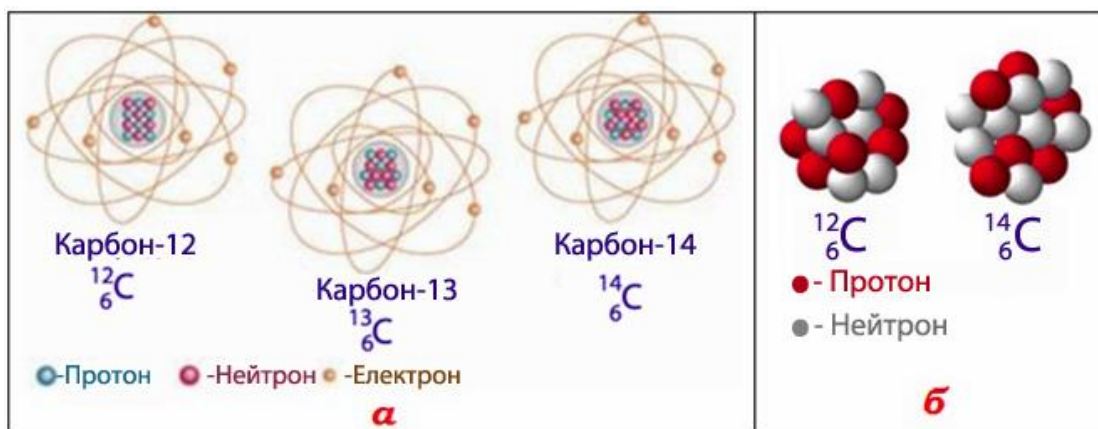


Рисунок 1.3 – Ізотопи Карбону: а) моделі атомів б) нукліди ( ядра) Карбону–12 і Карбону–14

Атоми входять до складу молекул, йонів, 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

ізолювані атоми, а й похідні частинки – атомні радикали, йони, йон-радикали, що утворюються при збудженні чи йонізації атома.

### 1.2.2 МОЛЕКУЛА

Молекули – це реально існуючі природні об’єкти, що підтверджується багатьма експериментально доведеними фактами, наприклад, розчиненням речовин, зміненням їх агрегатного стану, розповсюдженням запахів, зміненням розмірів тіла при зміні температури, явищами дифузії та броуновського руху тощо.

*Молекула – це найменша частинка речовини, яка здатна самостійно існувати і зберігає всі хімічні властивості речовини.*

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

Молекула зберігає хімічні властивості речовини. Відомо, що речовина характеризується певними фізичними і хімічними властивостями. Фізичні властивості – це агрегатний стан, густина, температури кипіння і плавлення, електропровідність, діелектрична проникність, колір, запах, смак тощо. Зрозуміло, що перелічені властивості речовин можуть бути притаманні не одній молекулі, а досить великій їх сукупності. Однак молекула має й власні фізичні властивості: дипольний та магнітний моменти, здатність до поляризації тощо. А хімічні властивості речовини (здатність вступати у хімічну взаємодію з іншими речовинами) повною мірою належать і кожній окремій молекулі.

Молекули складаються з атомів, які сполучені між собою хімічними зв’язками у певній послідовності і певним чином орієнтовані у просторі (рис.1.4). Кількість атомів у молекулі коливається від двох ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $HCl$ ) до декількох тисяч (вітаміни, гормони, білки). Атоми благородних газів ( $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ ,  $Rn$ ) іноді називають одноатомними молекулами. Склад молекули – найважливіша характеристика молекули і речовини – описується хімічними формулами.

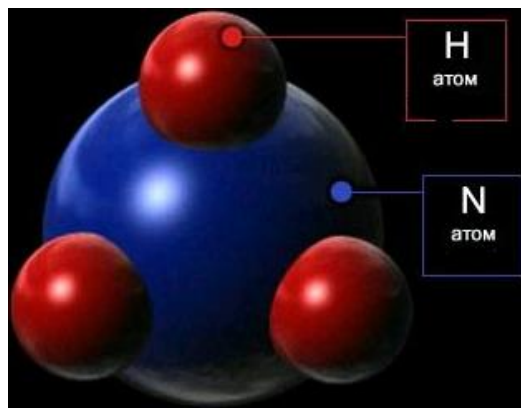


Рисунок 1.4 – Схематична модель молекули  $NH_3$

Усі молекули однієї речовини мають однакові склад, масу, розміри, властивості. Молекули різних речовин відрізняються одна від одної за усіма переліченими параметрами.

Між молекулами є відстані, що зумовлені агрегатним станом речовини: у газах вони складають  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  м, у твердих тілах – приблизно  $10^{-10}$  м.



Молекули безперервно рухаються. У твердому стані вони коливаються навколо положення рівноваги; у рідинах здійснюють коливний рух і прямолінійне переміщення в нові положення рівноваги; у 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 середньої маси молекули речовини до  $1/12$  маси атома Карбону –12.

У системі СІ  $M_r$  – безрозмірна величина, а позасистемною одиницею її вимірювання є а. о. м. Відносна молекулярна маса  $M_r$  дорівнює сумі відносних атомних мас  $A_r$  елементів, що входять до складу молекули, з урахуванням кількості атомів кожного елемента, наприклад:

$$M_r(\text{SO}_2) = A_r(\text{S}) + 2 A_r(\text{O}) = 32 + 2 \cdot 16 = 64 \text{ а. о. м.}$$

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

$$m_{\text{молекули}}(\text{SO}_2) = M_r(\text{SO}_2) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 64 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,06 \cdot 10^{-25} \text{ кг.}$$

Молекулярну будову мають органічні сполуки і частина неорганічних речовин: як простих ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), так і складних ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PBr}_3$ ). Більшість неорганічних речовин складається з йонів, в яких носіями хімічних властивостей є умовні частинки, що відображають стехіометричний вміст речовини – асоціати йонів. Наприклад,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ , які не мають молекулярної структури. Тому до речовин йонної будови неможливо застосовувати поняття «молекула» так само як і до металів та їх сплавів, кристалічна ґратка яких має свої специфічні особливості (рис.1.5).

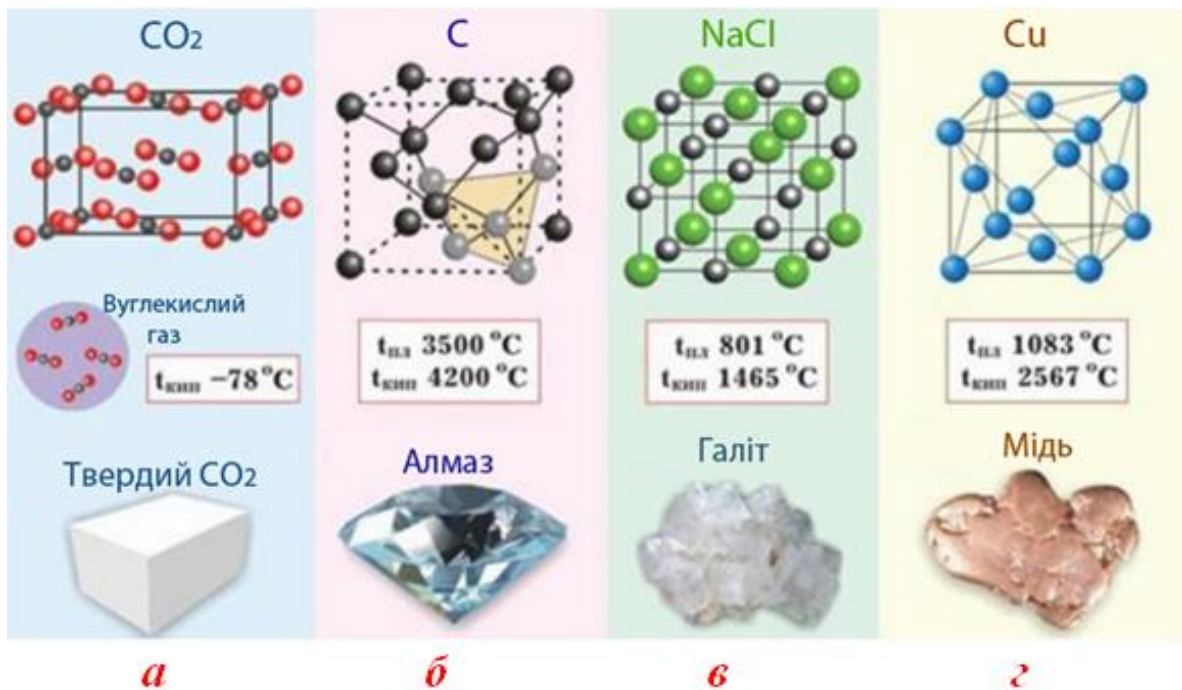


Рисунок 1.5 – Кристалічні ґратки а) молекулярна; б) атомна; в) йонна; г) металічна



Таким чином, з сучасної точки зору

*молекула – це найменша електронейтральна замкнута сукупність атомів, що утворює певну структуру за допомогою хімічних зв'язків.*

Визначення «замкнута» у даному випадку означає, що атоми у молекулі взаємодіють один із одним і не взаємодіють з атомами інших молекул. Система взаємодіючих атомів, яка має заряд, називається молекулярним йоном.

Індивідуальні молекули існують лише у газовій фазі. Наприклад, водяна пара складається із окремих молекул, які віддалені одна від одної на значну відстань і хімічно не взаємодіють. У рідкій воді або у льоді між молекулами  $H_2O$  утворюються водневі зв'язки, що сполучають окремі молекули в агрегати, тому  $H_2O$  в рідкому і твердому станах вже не є замкнутою системою і не може вважатися молекулою.

У газовій фазі існує велика кількість різноманітних молекул, оскільки принципово будь-який атом при певному збудженні може реагувати з будь-яким іншим атомом або молекулою. Наприклад, одержані й детально досліджені такі цікаві молекули та йони, як  $NaK$ ,  $He^+_2$ ,  $HeAg$ ,  $H_3^+$ ,  $Na_4$ ,  $CH_5^+$  тощо.

### 1.2.3 ХІМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ

На 2010 р. відомо 118 хімічних елементів: з них 89 виявлені у природі, а інші отримані штучно під час ядерних реакцій.

*Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра.*

Кожний елемент має свою назву і символ. 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 IUPAC (Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії) з неорганічної номенклатури (1997 р.) 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 т.д.

Хімічний символ означає, по-перше, назву елементу, по-друге, один атом цього елементу у записі формул сполук.

Останнім часом відповідно до Державного стандарту України (ДСТУ 2439-94) українські назви хімічних елементів вживаються як похідні від латинських назв (табл. 1.2). Вони записуються з великої літери на відміну від назв простих речовин і атомів, наприклад: Гідроген H, Карбон C, Оксиген O, Нітроген N – елементи; водень  $H_2$ , вуглець C, кисень  $O_2$ , азот  $N_2$  – прості речовини чи атоми.

*Носієм властивостей хімічних елементів є атом.* Входячи до складу різних речовин, атоми кожного елемента надають їм певних властивостей. Так, речовини  $NaCl$ ,  $Na_2S$ ,  $Na_2O$  мають деякі спільні властивості завдяки наявності йона  $Na^+$ , але також і відмінності за рахунок іонів  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $O^{2-}$ .

Таблиця 1.2 – Назви деяких хімічних елементів

Хімічний символ	Вимова хімічного символу	Українська назва	
		хімічного елемента	прості речовини чи окремого атома
<i>Ag</i>	«Аргентум»	Аргентум	срібло
<i>As</i>	«Арсен»	Арсен	арсен
<i>Au</i>	«Аурум»	Аурум	золото
<i>Bi</i>	«Бісмут»	Бісмут	бісмут
<i>C</i>	«Це»	Карбон	вуглець
<i>Cl</i>	«Хлор»	Хлор	хлор
<i>Cu</i>	«Купрум»	Купрум	мідь
<i>F</i>	«Флуор», «Фтор»	Флуор	фтор
<i>Fe</i>	«Ферум»	Ферум	залізо
<i>H</i>	«Аш»	Гідроген	водень
<i>Hg</i>	«Гідраргірум»	Меркурій	ртуть
<i>Mn</i>	«Манган»	Манган	марганець
<i>N</i>	«Ен»	Нітроген	азот
<i>Ni</i>	«Нікель»	Нікель	нікель
<i>O</i>	«О»	Оксиген	кисень
<i>P</i>	«Пе»	Фосфор	фосфор
<i>Pb</i>	«Плюмбум»	Плюмбум	свинець
<i>S</i>	«Ес»	Сульфур	сірка
<i>Sb</i>	«Стибій»	Стибій	стибій
<i>Si</i>	«Силіцій»	Силіцій	силіцій
<i>Sn</i>	«Станум»	Станум	оливо, цина

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. Існують *атоми різних елементів з однаковими  $A_r$*  – так звані **ізобари**, наприклад,  ${}^{40}_{19}\text{K}$  і  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ . З іншого боку, як вже згадувалося, існують *атоми одного й того самого елемента з різними  $A_r$*  – **ізотопи**, наприклад  ${}^{40}_{19}\text{K}$  і  ${}^{39}_{19}\text{K}$ .

Формули ізотопів звичайно записують за допомогою символу хімічного елемента, зазначивши заряд ядра (зліва знизу) і масового числа (зліва зверху). 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  ${}^2_1\text{D}$ ) – Дейтерій,  ${}^3_1\text{H}$  (або  ${}^3_1\text{T}$ ) – Тритій рис. 1.6).

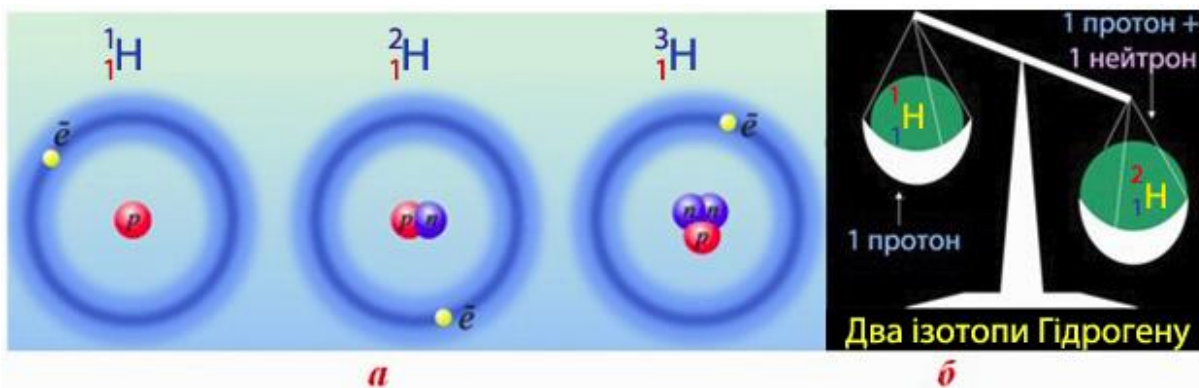


Рисунок 1.6 – Ізотопи елемента Гідрогену: а) моделі Протію  ${}^1_1\text{H}$  (в ядрі міститься тільки один протон  $p$ ), Дейтерію  ${}^2_1\text{H}$  (у ядрі по одному протону  $p$  і нейтрону  $n$ ), Тритію  ${}^3_1\text{H}$  (ядро складається з одного протону  $p$  і двох нейтронів  $n$ ); б) співвідношення атомних мас Протію і Дейтерію

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

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

Залежно від ознаки, що береться до уваги при розгляданні тих чи інших властивостей, існує декілька різновидів класифікації елементів.

**I. за будовою атомів** елементи поділяються на *електронні родини* залежно від заповнення 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 и H;

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

*метали* – решта елементів.

**III. За походженням** виділяють такі групи елементів:

*природні*, які входять до складу природних сполук. Це елементи від Гідрогену ( ${}^1_1\text{H}$ ) 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 домішків до мінералів інших елементів (In, Gf, Te, Tl, Ga, Cs).

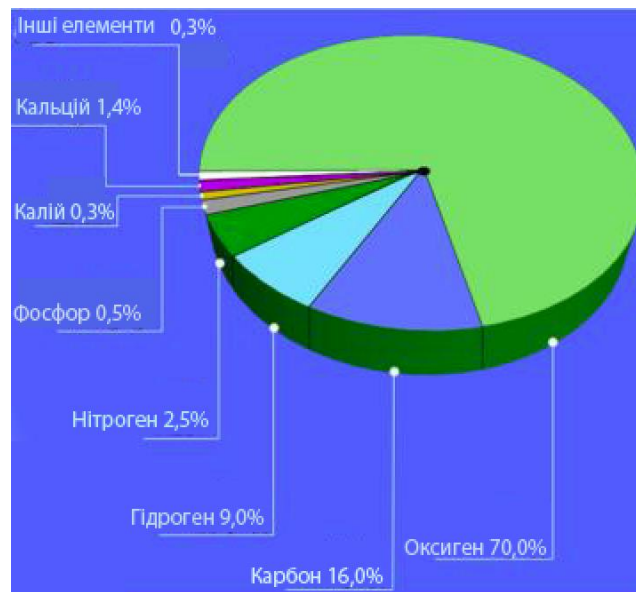


Рисунок 1.7 – Розповсюдження хімічних елементів у природі

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  $_{58}\text{Ce}$  до  $_{71}\text{Li}$ );

*актиноїди* – від  $_{90}\text{Th}$  до  $_{103}\text{Lr}$ .

Підстава віднесення елемента до тієї чи іншої групи визначається не вмістом в земній корі, а здатністю утворювати власні родовища і легкістю добування. Так, Купрум ( $4,7 \cdot 10^{-30}$  %) вважається поширеним елементом, оскільки для нього характерно концентрування у великих родовищах, а Рубідій ( $1,5 \cdot 10^{-2}$  %) є типовим рідкісним елементом, тому що він спостерігається у природі як домішка до мінералів Калію.

#### 1.2.4 ПРОСТІ ТА СКЛАДНІ РЕЧОВИНИ

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

**Простими** називаються речовини, які складаються з атомів одного елемента, тобто прості речовини – це форма існування хімічного елемента у вільному стані.

Налічується понад 500 простих речовин, а елементів відомо усього 118. Той факт, що кількість простих речовин переважає кількість хімічних елементів, пояснюється явищем алотропії.

**Алотропія** – це здатність елемента утворювати декілька простих відмінних за властивостями речовин, які називаються **алотропними модифікаціями, або алотропами**.

Наприклад, елемент Оксиген утворює два алотропи: кисень  $O_2$  і озон  $O_3$ ; елементи Фосфор P, Сульфур S – по декілька алотропних модифікацій (рис.1.8).

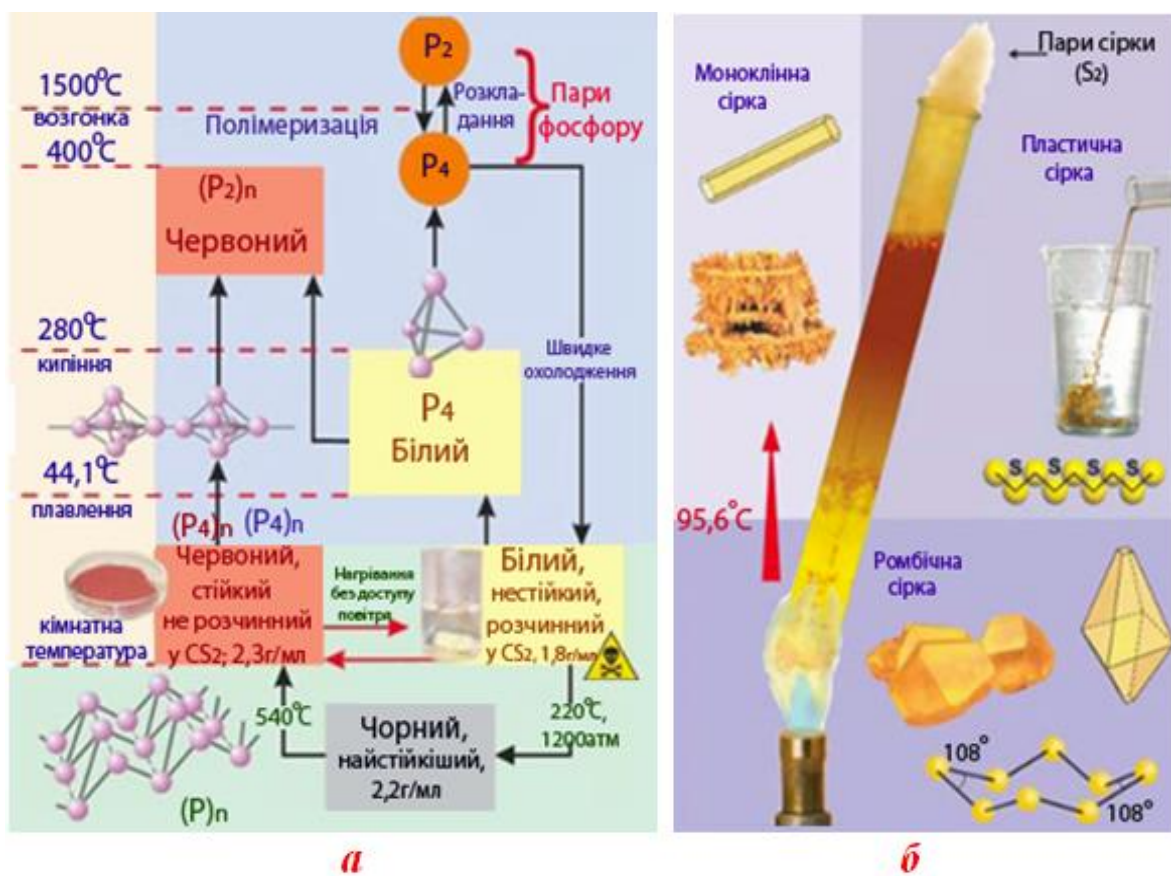


Рисунок 1.8 – Алотропні модифікації елементів: а) Фосфору; б) Сульфуру

Елемент Карбон С 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  $C_{60}$ , молекула якого схожа на футбольний м'яч, тому ця модифікація іноді називається букиболом (рис. 1.9).



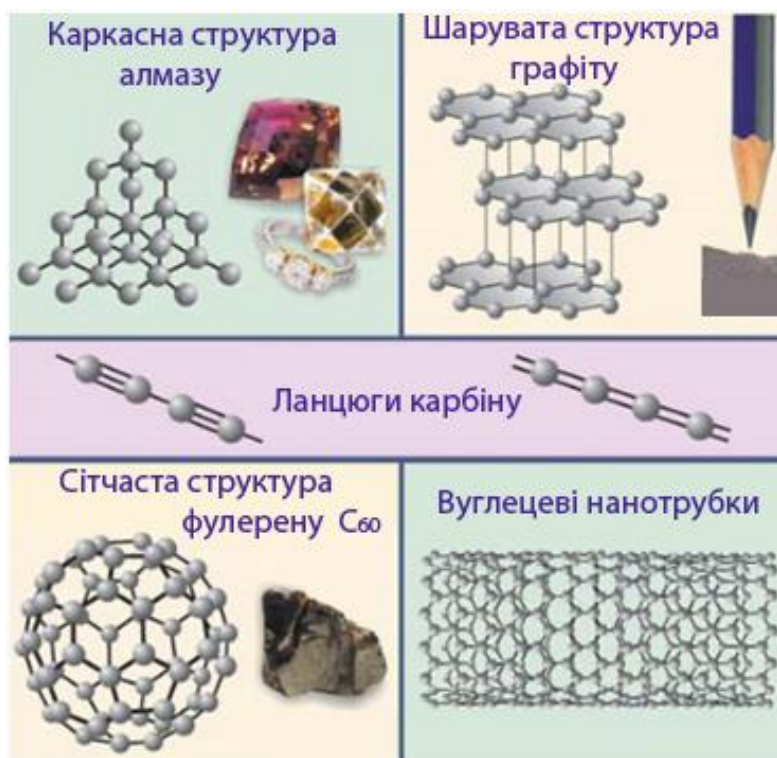


Рисунок 1.9 – Алотропні модифікації Карбону

Прості речовини можуть мати молекулярну і немоллекулярну будову – атомну чи металічну (рис.1.5 і 1.10). Молекулярна будова притаманна кисню, галогенам; атомна – благородним газам, алмазу, графіту; металічна – металам у різному стані.

**Складними** називаються речовини, що містять різні елементи, тобто це форма існування елементів у зв'язаному складі.

Складні речовини можуть мати як молекулярну будову (H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O), так і немоллекулярну: йонну (NaCl, Na<sub>2</sub>O, NaOH) чи металічну (Fe<sub>3</sub>C – ферум карбід).

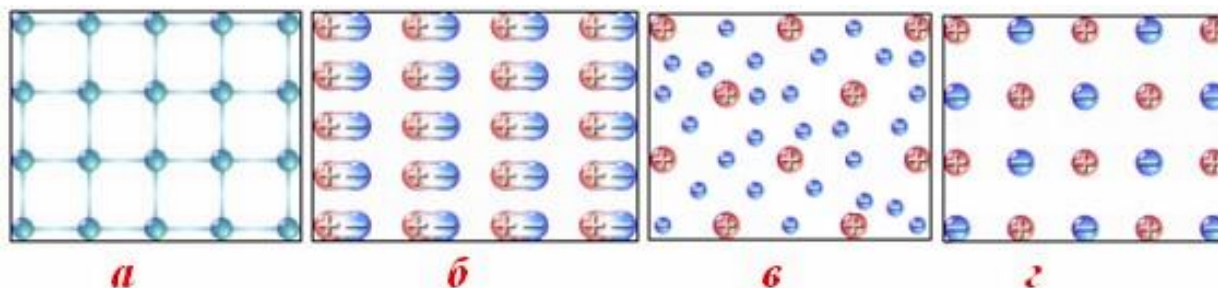


Рисунок 1.10 – Кристалічні ґратки: а) атомна, у вузлах якої містяться атоми одного чи двох елементів, близьких за властивостями і фізичними параметрами; б) молекулярна, у вузлах якої знаходяться молекули з ковалентним зв'язком; в) металічна – у вузлах ґратки розміщуються йони металу, між якими вільно рухаються електрони; г) йонна, у вузлах якої розташовуються позитивно і негативно заряджені йони

### 1.2.5 ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

Хімічними реакціями є процеси, при яких змінюється склад сполук внаслідок руйнування зв'язків в одних речовинах і утворення нових сполук.

**Хімічні реакції** – це явища, при яких відбуваються перетворення одних речовин в інші без змінювання складу атомних ядер.

Для умовного запису хімічних реакцій застосовують *рівняння хімічних реакцій*, де в лівій частині вказують *формули вихідних речовин*, а в правій – *кінцевих продуктів*, що утворилися у результаті реакції (рис. 1. 11а). Перед формулами всіх речовин проставляють необхідні *стехіометричні коефіцієнти* (1.11б), за допомогою яких зрівнюють кількості атомів кожного елемента зліва і справа.



Рисунок 1.11 – Хімічна символіка: а) рівняння хімічної реакції; б) відмінність між поняттями *коефіцієнт* та *індекс*.  
Отже, рівняння хімічної реакції – умовний запис, в якому за допомогою хімічних формул сполук і стехіометричних коефіцієнтів зазначають, склад і кількість вихідних речовин і продуктів реакції. При цьому 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 нових елементів не утворюється. Для прикладу розглянемо реакцію згоряння метану в кисні, внаслідок якого утворюється вуглекислий газ і вода (рис. 1.11а). При цьому розриваються зв'язки між атомами С і Н у молекулі метану і між атомами Оксигену в молекулі кисню. На рисунку видно, що ті самі атоми С, Н і О, що містилися у вихідних сполуках, після реакції перегрупувалися і входять до складу продуктів реакції – нових сполук з новими властивостями, відмінними від властивостей вихідних речовин.

Хімічні реакції завжди супроводжуються фізичними ефектами, які підтверджують перебіг реакції. Візуальними ознаками хімічних реакцій звичайно є виділення газу, випадіння осаду, змінення забарвлення реакційного середовища чи тепловий ефект.

Хімічні реакції відрізняються від фізичних процесів і від ядерних реакцій. Внаслідок фізичних процесів речовини зберігають незмінними свої склад і властивості, але можуть змінити зовнішню форму чи агрегатний стан. При хімічних реакціях утворюються нові речовини з новими властивостями, однак ніколи не утворюються атоми нових елементів. А в ядерних реакціях обов'язково відбуваються змінення в атомних ядрах, що приводить до виникнення нових елементів.

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.1.12).

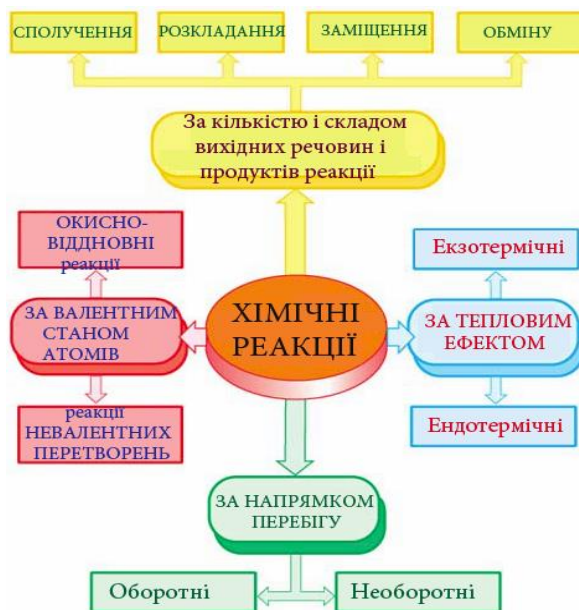


Рисунок 1.12 – Класифікація хімічних реакцій за окремими ознаками

Для хімічних процесів між неорганічними реагентами найчастіше використовуються такі класифікації.

За ознакою **зміни кількості і складу** вихідних речовин та кінцевих продуктів усі реакції поділяються на типи:

*реакції розкладу*, в яких з однієї складної речовини утворюється декілька продуктів (рис.1.13). У загальному вигляді:

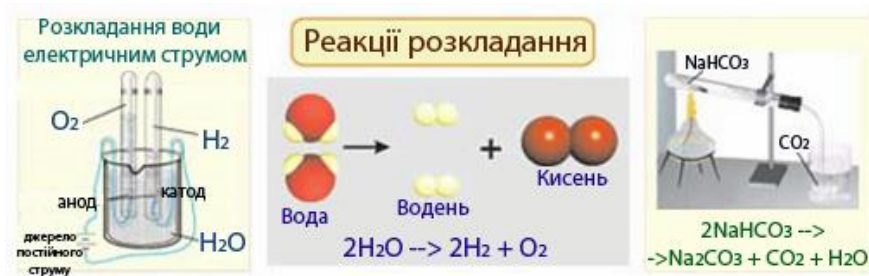
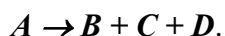
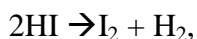


Рисунок 1.13 – Реакції розкладу

Як приклад такої реакції можна навести розклад гідроген йодиду, внаслідок чого утворюються дві прості сполуки – водень і йод:



У результаті реакцій розкладу із більш складної речовини можуть утворюватися і декілька менш складних сполук, наприклад: розкладу кальцій гідрогенкарбонату, продуктами якого є кальцій оксид, вуглекислий газ і вода:





реакції сполучення, в яких з декількох речовин утворюється одна складна речовина (рис.1.14):

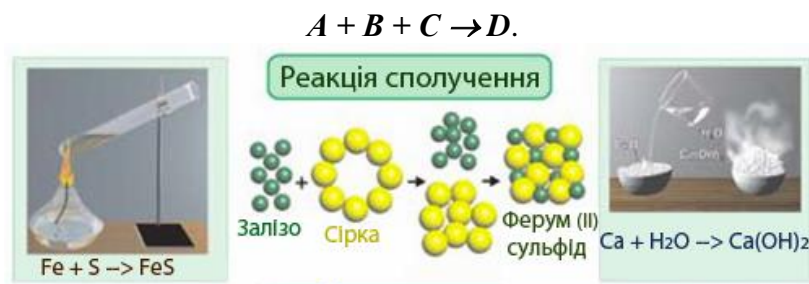
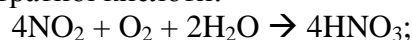


Рисунок 1.14 – Реакції сполучення

Наприклад, реакція утворення нітратної кислоти:

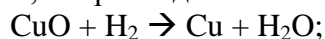


реакції заміщення, в яких проста речовина заміщує складову частину складної речовини, внаслідок чого утворюються інші проста та складна речовини (рис.1.15):



Рисунок 1.15 – Реакції заміщення

Найчастіше реакції заміщення протікають між простою та складною речовинами, у процесі яких атоми простої речовини заміщують атоми одного з елементів складної речовини, утворюючи нову просту та нову складну речовини, наприклад:

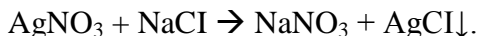


реакції обміну, в яких молекули складних речовин обмінюються своїми складовими частинами (рис. 1.16):

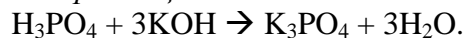


Рисунок 1.16 – Реакції обміну

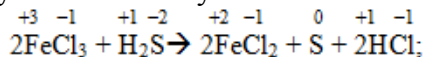
Найбільш характерними є реакції обміну, які перебігають у розчинах чи розплавах. Наприклад, обмінна реакція між двома солями у водному розчині, внаслідок чого утворюються дві нові солі:



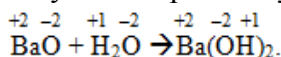
Іншим реакції обміну є *реакція нейтралізації*:



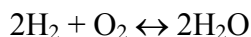
За ознакою **зміна ступенів окиснення елементів** виділяють *окисно-відновні* реакції, під час яких відбувається зміна ступенів окиснення елементів. Цей тип реакцій докладніше буде розглядатися пізніше, а тут ми обмежимося тільки прикладом рівняння окисно-відновної реакції, у якому зазначимо ступені окиснення елементів:



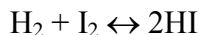
*реакції без зміни ступенів окиснення*, в процесі яких змінюється тільки склад речовин, а ступені окиснення елементів залишаються незмінними. Типовими прикладами таких перетворень є реакції обміну, а також деякі реакції сполучення і розкладу, наприклад:



Залежно **від напрямку перебігу** реакції поділяються на *оборотні*, при яких протікання прямої і зворотної реакції може відбуватися або одночасно, або за певних умов, наприклад, реакція



при температурі 800-1500<sup>0</sup>С протікає в прямому напрямку, а при 3000-4000<sup>0</sup>С – у зворотному. А для реакції



при 300-400<sup>0</sup>С характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку (рис.1.17). Слід пам'ятати, що при запису оборотних реакцій замість знаків рівності чи стрілочки (= чи →) ставлять дві стрілки, напрямлені у протилежні боки (↔ або ⇌).

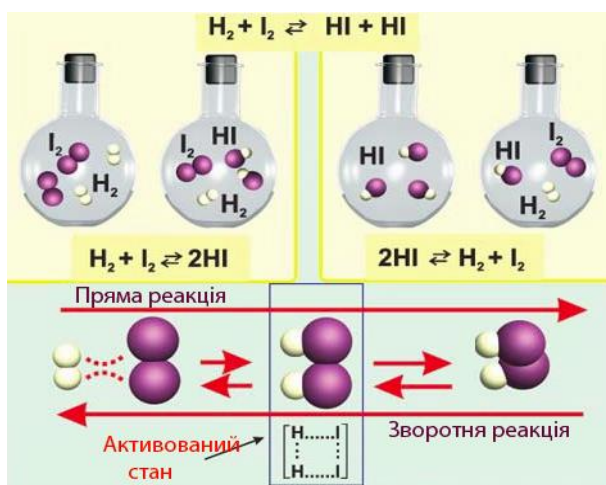
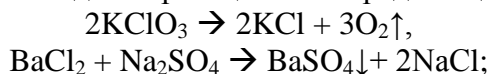


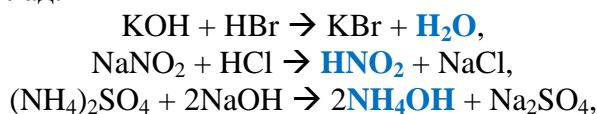
Рисунок 1.17 – Оборотні реакції

*необоротні*, що йдуть в одному напрямку до повного витрачання одного з реагентів. Як правило, необоротні реакції мають одну з таких ознак (рис.1.18):

а) продукти, що одержуються, виходять з реакційного середовища у вигляді осаду чи газу



б) утворюються малодисоційовані сполуки, (тобто слабких електролітів: води, слабкої кислоти чи слабкої основи), наприклад:



в) виділяється велика кількість теплоти (горіння, вибух), наприклад:

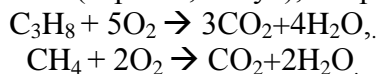
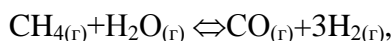
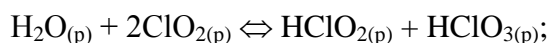


Рисунок 1.18 – Ознаки необоротних реакцій

За **агрегатним чи фазовим станом** реакції поділяються на такі групи (рис.1.19) *гомогенні*, при яких речовини, що містяться в системі, відокремлюються одна від одної межею поверхні. При гомогенних реакціях всі речовини повинні перебувати чи у розчиненому, чи у газуватому стані. Якщо необхідно підкреслити, що якась реакція належить до гомогенних, у рівнянні після формул речовин у дужках зазначають їх агрегатні стани, наприклад: реакція конверсії метану:



чи реакція розчинення рідкого Хлор(IV) оксиду з утворенням суміші хлоритної та хлоратної кислот:



*гетерогенні*, що характеризуються наявністю поверхні поділу фаз, тобто хоч одна сполука знаходиться в іншому агрегатному стані, ніж решта речовин, наприклад:

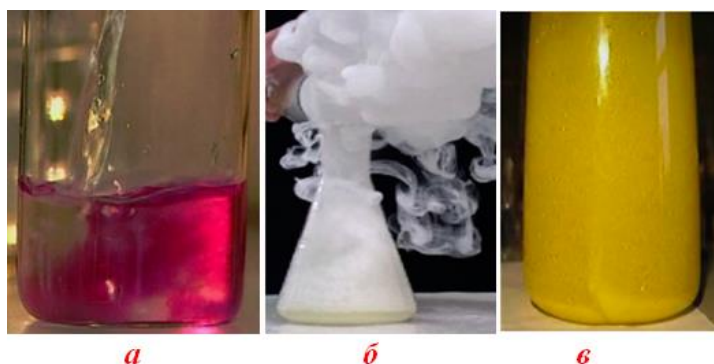
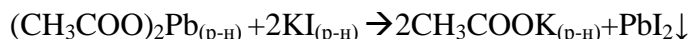


Рисунок 1.19 – Приклади реакцій: а) гомогенна реакція між розчином лугу и хлоридною кислотою (рожеве забарвлення зумовлене додаванням метилоранжу)  $\text{KOH}_{(p-n)} + \text{HCl}_{(p-n)} \rightarrow \text{KCl}_{(p-n)} + \text{H}_2\text{O}_{(p)}$ ;

б) гетерогенна реакція  $\text{HCl}_{(р-н)} + \text{NH}_4\text{OH}_{(р-н)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}\uparrow_{(пар)} + \text{H}_2\text{O}_{(р)}$ ;

в) гетерогенна реакція при змішуванні двох безбарвних розчинів вихідних речовин, внаслідок чого випадає жовтий осад за схемою



За характером *енергетичної дії* виділяють такі реакції:

*термохімічні*, які супроводжуються тепловим ефектом, тобто енергія підводиться чи відводиться у формі теплоти (рис.1.20). За знаком *теплових ефектів* реакції поділяються на такі типи:

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



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



*фотохімічні*, які відбуваються під дією світла чи супроводжуються випромінюванням світлової енергії (рис.1.21). Прикладом фотохімічної реакції може бути хлорування метану при опромінюванні світлом



чи окиснення фосфору, внаслідок чого спостерігається світіння:

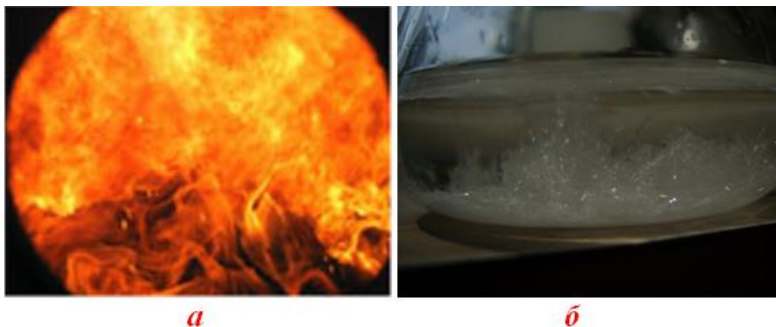
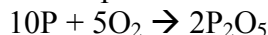


Рисунок 1.20 – Термохімічні реакції: а) екзотермічна реакція згорання бутану:  $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + Q$ ;

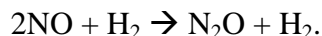
б) ендотермічна реакція амоніаку з щавлевою кислотою  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - Q$



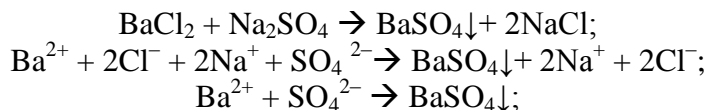
Рисунок 1.21 – Приклад фотохімічної реакції при взаємодії складної органічної сполуки люминолу  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$  з окисником у лужному середовищі

*електрохімічні*, які відбуваються під впливом електричної енергії або самі є джерелом електричного струму (рис.1.22). Електрохімічні реакції протікають в гальванічних елементах, при електролізі і при корозії металів.

Залежно *від природи реагуючих частинок* реакції можуть бути *молекулярними*, при яких взаємодія між речовинами відбувається внаслідок зіткнення окремих молекул реагуючих речовин, наприклад:



*йонними*, які протікають при взаємодії між йонами:



*радикальними*, при яких однією з взаємодіючих частинок є радикал. Радикали при запису позначають за допомогою точки поруч з формулою ( $\bullet$ ), наприклад:

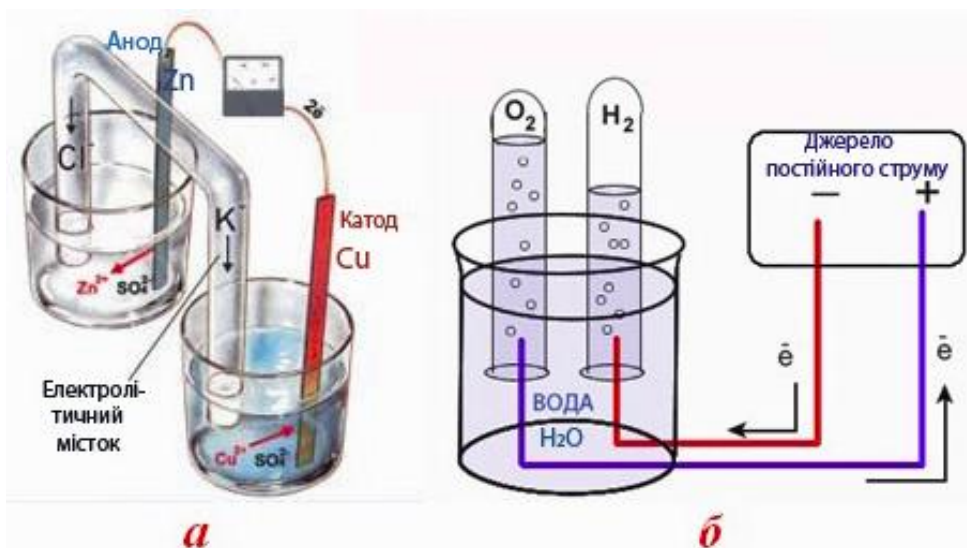
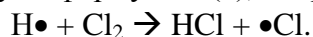
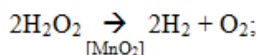
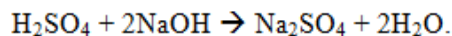
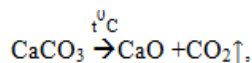


Рисунок 1.22 – Електрохімічні реакції: а) в гальванічному елементі внаслідок хімічної реакції виникає електричний струм; б) при електролізі під дією електричного струму відбувається перебіг хімічної реакції

За наявності *стороннього впливу на швидкість реакції* вони поділяються на *каталітичні*, що протікають у присутності каталізаторів – спеціальних речовин, які прискорюють реакцію, наприклад, розкладу гідроген пероксиду в присутності манган(IV) оксиду:



*некаталітичні*, в яких прискорюючий вплив каталізатору відсутній. Наприклад, без наявності каталізатора проходять реакції:



Одна й та ж сама реакція залежно від ознаки, що розглядається, може класифікуватися по-різному. Наприклад, синтез  $\text{NH}_3$  із  $\text{N}_2$  і  $\text{H}_2$  у присутності залізного каталізатора є реакцією сполучення і одночасно належить до окисно-відновних, гомогенних, молекулярних, каталітичних, термохімічних і оборотних реакцій

Наведені класифікації охоплюють лише більшість неорганічних реакцій, але ними не вичерпуються всі типи хімічних реакцій. Реакції, що відбуваються за участю органічних сполук можуть класифікуватися ще й за іншими ознаками.

Хімічні реакції лежать в основі добування безлічі важливих з практичної точки зору речовин, які у природі існують в обмеженій кількості (наприклад, нітратні добрива), чи не зустрічаються зовсім (сульфаніламід та інші лікарняні препарати, безліч пластмас, поліетилен тощо). Хімічні реакції дозволяють синтезувати нові, невідомі у природі речовини, необхідні для життєдіяльності людини.

### 1.3 ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

Все різноманіття об'єктів макро- і мікросвіту об'єднується поняттям «матерія». Матерія може проявлятися у вигляді речовини чи поля. Речовина складається з частинок, що мають масу (так звану *масу спокою*) – атомів, молекул, йонів. Поле – це вид матерії, через який відбувається взаємодія між частинками і який характеризується енергією.

Матерія знаходиться у безперервному русі, отже, рух є невід'ємним атрибутом матерії. Форми матерії руху різноманітні, вони пов'язані між собою можливістю взаємоперетворень. Наприклад, енергія хімічної реакції (хімічна форма руху) може перетворюватися у теплоту (теплова форма руху), світіння (фотохімічна форма руху), електрику (електрична форма руху) тощо.

Мірою руху матерії є енергія, а мірою інерції – маса, тому енергія та маса – дві найважливіші взаємозв'язані властивості матерії, які підлягають фундаментальним законам.

**Фундаментальними** називаються найбільш загальні, універсальні закони природи, що розкривають причинно-наслідкові зв'язки між усіма формами руху матерії.

Фундаментальними законами вважаються: принцип незнищеності матерії та руху, закони збереження маси та енергії, кількості руху і електричного заряду, періодичності розвитку.

Крім фундаментальних, хімія спирається і на інші закони, серед яких важливіше значення мають стехіометричні.

**Стехіометричними** називаються закони, які визначають кількісні співвідношення між елементами у сполуках чи між речовинами при їх взаємодії.

До стехіометричних належать закони сталості складу, еквівалентів, кратних відношень, а також газові закони, що описують поведінку речовин у газуватому стані. Це закони об'ємних співвідношень, Авогадро, Дальтона (про парціальний тиск), ідеальних і реальних газів тощо.

#### 1.3.1 ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАСИ І ЕНЕРГІЇ

Один з фундаментальних і загальних законів природи – **закон збереження маси** – сформулював у 1748 р., а пізніше й експериментально підтвердив М.В.Ломоносов.



*Загальна маса речовин, що вступають у хімічну реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворюються внаслідок реакції.*

Слід також зауважити, що у 1789 р. французький вчений А.- Л. Лавуазьє, не знаючи про відкриття М.В. Ломоносова, зробив аналогічний висновок, тому закон збереження маси називають ще законом Ломоносова – Лавуазьє.

Із закону збереження маси речовин випливає важливий **наслідок**: кількість атомів кожного елемента до і після реакції залишається постійною (рис.1.23).

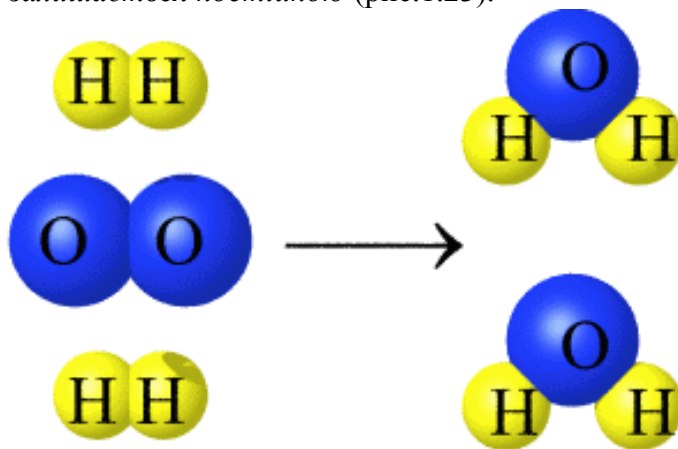


Рисунок 1.23 – Реакція між  $H_2$  і  $O_2$  з утворенням  $H_2O$  – підтвердження наслідку із закону збереження маси: кількість атомів кожного елемента, які містяться у вихідних речовинах, дорівнює кількості атомів цього елемента в продуктах реакції

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 – **закону 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 незнищуваності 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.*

Закон збереження енергії як філософський принцип не виводиться із більш загальних постулатів. З фізичної точки зору він є наслідком однорідності часу, тобто того факту, що закони природи протягом часу не змінюються.

Енергія – це міра руху і взаємодії різних видів матерії. При будь-яких процесах в ізольованій системі енергія не виникає і не знищується, вона може тільки переходити із однієї

форми в іншу. Наприклад, енергія хімічної взаємодії може перетворюватися в теплову енергію випромінювання.

Однією з форм енергії є так звана енергія спокою  $E$ , яка пов'язана з масою  $m$  рівнянням Ейнштейна (1905р.):

$$E = m c^2,$$

де  $c$  – швидкість світла у вакуумі;  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с.

Інколи з рівняння Ейнштейна роблять невірний висновок о можливості перетворення енергії в масу. Насправді з нього випливає: будь-який матеріальний об'єкт, що змінює свою енергію ( $\Delta E$ ), одночасно в еквівалентній кількості змінює й свою масу ( $\Delta m$ ):

$$\Delta m = \Delta E / c^2.$$

Це співвідношення показує, що маса може перетворюватися в енергію – це явище спостерігається в ядерних реакціях і приводить до порушення закону збереження маси. У хімічних реакціях змінення маси, викликане виділенням або поглинанням енергії, дуже мале. Припустимо, тепловий ефект хімічної реакції дорівнює 100 кДж/моль (типова величина теплового ефекту), тоді змінення маси складає

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{100 \text{ кДж}}{(3 \cdot 10^8)^2 (\text{м/с})^2} = 10^{-12} \text{ кг/моль} = 10^{-9} \text{ г/моль}.$$

Зрозуміло, що таке мізерне змінення маси неможливо зареєструвати за допомогою сучасних терезів, точність яких не перевищує  $1 \cdot 10^{-7}$  г, тому закон збереження маси у хімічних реакціях виконується з високою точністю.

### 1.3.2 ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ

У 1801 р. Пруст сформулював закон сталості складу. Сутність його полягає в тому, що кожна хімічна сполука незалежно від способу й умов її добування має певний масовий склад.

*Співвідношення між масами елементів, що входять до складу певної сполуки, є сталими і не залежать від способу одержання цієї сполуки.*

Цей закон не має абсолютного узагальненого характеру, що було встановлено у ХХ ст. завдяки роботам Курнакова, який довів, що в природі є два типи сполук – зі сталим і зі змінним складом.

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

Для дальтонідів характерний ковалентний зв'язок між атомами і молекулярна структура в тому чи іншому агрегатному стані (рис. 1.5 і 1.10). До них належать речовини, які за звичайних умов перебувають в газоподібному ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCl}$ ) чи рідкому ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) стані або можуть бути легко переведені в них, а також кристалічні речовини з молекулярною структурою ( $\text{I}_2$ , лід).



*Сполуки змінного складу, в яких стехіометричні співвідношення компонентів не відповідають цілим числам, називаються бертолідами.*

Уперше речовини із змінним складом були відкриті Курнаковим (початок ХХ ст.) при дослідженні сплавів деяких металів. Так, сплав Вісмуту із Телуром має змінний склад  $\text{TiBi}_{1,24-1,82}$ . Пізніше були знайдені й неметалічні сполуки змінного складу, наприклад, модифікації рутилу  $\text{TiO}_{1,9-2,0}$  і анатазу  $\text{Ti}_2\text{O}_{2,92-3,12}$ .

Бертоліди не мають молекулярної структури. До них належить переважна більшість кристалічних сполук перехідних d- і f-елементів: оксиди, гідриди, нітриди, сульфідні, карбідні та інші бінарні сполуки. Слід зауважити, що на сталість складу впливає й ізотопний склад, наприклад, у звичайній воді  $\text{H}_2\text{O}$  і у важкій воді  $\text{D}_2\text{O}$  масові частки Оксигену різняться:

$$\omega(\text{O в H}_2\text{O}) = \frac{A_r(\text{O})}{M_r(\text{H}_2\text{O})} = \frac{16}{18} = 0,89,$$
$$\omega(\text{O в D}_2\text{O}) = \frac{A_r(\text{O})}{M_r(\text{D}_2\text{O})} = \frac{16}{20} = 0,80.$$

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.*

### **1.3.3 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.):

*Співвідношення об'ємів газів, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, є співвідношенням простих цілих чисел, які є кратними стехіометричних 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.

Із закону Гей-Люссака випливає, що стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції є кратними до об'ємів газів, які взаємодіють та утворюються. Так, під час синтезу амоніаку ( $\text{N}_2 + 2\text{H}_3 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ) співвідношення об'ємів газів становить

$$V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) : V(\text{NH}_3) = 1 : 3 : 2.$$

За допомогою закону об'ємних співвідношень можна розрахувати об'єми газів або встановлювати склад вихідного газу.

### 1.3.4 ЗАКОН АВОГАДРО

Одним з найважливіших газових законів є *закон Авогадро* (рис.1.24):

*У рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул.*

$$N = \text{const}, \quad \text{якщо } P, V, T = \text{const},$$

де  $N$  – кількість молекул,  $P$  – тиск,  $V$  – об'єм,  $T$  – температура.

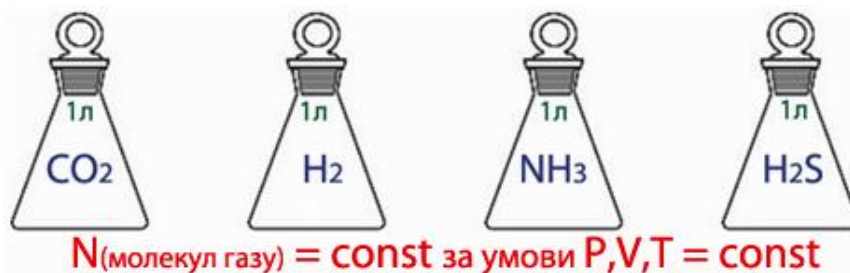


Рисунок 1.24 – Закон Авогадро

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

*Кількість речовини  $\nu$  (або  $n$ ) – це фізична величина, що визначається числом частинок – структурних елементів речовини: молекул, атомів, йонів, йонних асоціатів тощо.*

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

*Моль – це кількість речовини, що містить стільки ж структурних елементів речовини, скільки атомів міститься в ізотопі Карбону-12 масою  $12 \cdot 10^{-3}$  кг.*

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

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

Число, що дорівнює  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ мол}^{-1}$  називається *сталюю Авогадро*.

Стала Авогадро позначається  $N_A$  і вказує на число часток – структурних елементів речовині, кількість якої становить 1 моль і тому має розмірність  $\text{моль}^{-1}$ .

Отже, моль будь-яких структурних елементів – це така кількість речовини, що містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  часток цієї речовини. Наприклад, 1 моль H<sub>2</sub>O складається з  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул і містить

2 моль (або  $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ ) атомів **H** і 1 моль (або  $6,02 \cdot 10^{23}$ ) атомів **O**; 1 моль  $\text{SO}_4^{2-}$  містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  йонів в  $\text{SO}_4^{2-}$ , у тому числі 1 моль ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) атомів **S** і 4 моль ( $4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ ) атомів **O**.

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

$$v = N / N_A. \quad (1.1)$$

Маса одного моля речовини називається молярною масою цієї речовини (рис.1.25), вона позначається через **M**.

**Молярна маса** – це фізична величина, що визначається відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає:  $M = m/v$ .

Одиницею вимірювання молярної маси в системі СІ є [кг/моль], але традиційно у хімії користуються позасистемною величиною [г/моль], або [г·моль<sup>-1</sup>].



Рисунок 1.25 – Молярна маса речовини: а)  $M(\text{атомів})$  – це маса одного моля ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) атомів; б)  $M(\text{молекул})$  – це маса одного моля ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) молекул

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

$$M = M_r \cdot N_A \cdot 1 \text{ а.о.м.} \quad (1.2)$$

Наприклад, відносна молекулярна маса Карбон(IV) оксиду дорівнює

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 44,$$

а атомна одиниця маси складає  $1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ , тоді молярна маса буде

$$M(\text{CO}_2) = 44 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 44 \text{ г/моль.}$$

Тобто молярна маса чисельно дорівнює відносній молекулярній масі, але має зовсім інший фізичний зміст:  $M_r$  характеризує масу однієї молекули, а **M** – масу одного моля, тобто  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул.

Закон Авогадро затвердив у атомно-молекулярному вченні уявлення про молекули як про найменші частинки речовини і про атоми як про найменші частинки елемента, підкреслюючи, що молекули простих речовин не тотожні їх атомам, навпаки, вони звичайно складаються з декількох атомів даного елемента.

Закон Авогадро має велике значення не лише для розвитку атомно-молекулярного вчення, а також для різних практичних розрахунків у газовій фазі. Закону підлягають усі гази незалежно від розмірів їх молекул. Не підлягають йому гази за умов низьких температур та високого тиску, а також речовини в рідкому або твердому стані.

З точки зору атомно-молекулярного вчення це пояснюється так. Як відомо, об'єм, що займає певна кількість речовини, обумовлюється трьома параметрами: числом складових часток, відстанями між ними та їх розмірами. У газах за умов високих температур і низького тиску відстані між молекулами в тисячі разів більші за їх розміри, тому розмірами молекул можна знехтувати. Внаслідок цього об'єм газу буде обумовлюватися уже тільки двома параметрами: числом молекул і відстанями між ними. Але за однакових умов (тиск і температура) відстані між молекулами в різних газах однакові, тому в цьому випадку рівні об'єми різних газів містять одне й те саме число молекул.

За низьких температур та під високим тиском відстані між молекулами в газах зменшуються і стають сумірними з розмірами самих молекул, тому об'єм газу залежить також від розмірів молекул, а гази перестають підлягати закону Авогадро.

**I Наслідок закону Авогадро:**

*Один моль будь-якого газу за нормальних умов (н.у.) займає об'єм приблизно 22,4 л (0,0224 м<sup>3</sup>).*

Ця величина називається **молярним об'ємом**, позначається **V<sub>M</sub>** і вимірюється у [л/моль] або [м<sup>3</sup>/моль] (рис.1.26).

Нормальними умовами вважаються:

$$P = 101325 \text{ Па } (\sim 10^5 \text{ Па}) = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.},$$

$$T = 273,15 \text{ К}, \text{ або } t = 0^\circ \text{C}.$$

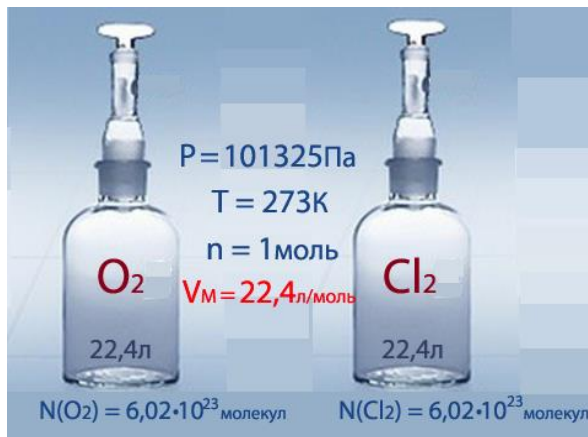


Рисунок 1.26 – Молярний об'єм газів: за н.у. V<sub>M</sub> = 22,4л/моль

Молярний об'єм – це емпірично встановлена величина на основі співвідношень:

$$V = \frac{M}{\rho}, \quad \text{або} \quad V_M = \frac{M}{\rho}, \tag{1.3}$$

де ρ – густина газу, [г/л], або [кг/м<sup>3</sup>].

За нормальних умов густини і розраховані молярні об'єми деяких газів (рис.1.27) складають:

$$\begin{aligned} \rho(\text{N}_2) &= 1,25 \text{ г/л}, & V_M(\text{N}_2) &= 28/1,25 = 22,40 \text{ л/моль}; \\ \rho(\text{H}_2) &= 0,09 \text{ г/л}, & V_M(\text{H}_2) &= 2/0,09 = 22,47 \text{ л/моль}; \\ \rho(\text{O}_2) &= 1,43 \text{ г/л}, & V_M(\text{O}_2) &= 32/1,43 = 22,38 \text{ л/моль}; \\ \rho_{\text{повітря}} &= 1,29 \text{ г/л}, & V_M \text{ повітря} &= 29/1,29 = 22,48 \text{ л/моль}. \end{aligned}$$

З цього випливає, що молярний об'єм будь-якого газу за н. у.  $V_M \sim 22,4$  л/моль.



Рисунок 1.27 – Співвідношення між величинами  $M$ ,  $V_M$  і  $\rho$  за н.у.: а) одному молю кисню відповідає об'єм 22,4 л і маса 32 г, що дорівнює його молярній масі; б) маса 1 л газу  $\text{O}_2$   $m$  відповідає його густині  $\rho$

Разом з тим необхідно відзначити, що молярна маса повітря встановлюється як і молярна маса будь-якої суміші газів, з урахуванням об'ємної долі  $\phi$  кожного газу:

$$M_{\text{суміші}} = \phi_1 \cdot M_1 + \phi_2 \cdot M_2 + \dots + \phi_n \cdot M_n, \quad \phi_i = \frac{V_i}{V_{\text{суміші}}}, \quad (1.4)$$

$$M_{\text{повітря}} = \phi(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) + \phi(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2) = 0,2 \cdot 32 + 0,8 \cdot 28 = 29 \text{ г/моль}.$$

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

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

$$V_M = \frac{V}{\nu}, \quad V_M = \frac{M}{\rho}, \quad V_M = \frac{V \cdot N_A}{N}. \quad (1.5)$$

### II Наслідок закону Авогадро

Відношення густини одного газу до густини іншого газу за однакових умов дорівнює відношенню їх молярних мас  $M$  або відносних молекулярних мас  $M_r$ .



Ця величина називається *відносною густиною* першого газу за другим і позначається буквою **d** або **D**:

$$d_{\text{газу2}}(\text{газу 1}) = \frac{\rho(\text{газу 1})}{\rho(\text{газу 2})} = \frac{M(\text{газу1})}{M(\text{газу 2})} = \frac{M_r(\text{газу 1})}{M_r(\text{газу 2})} \quad (1.6)$$

Звідки

$$\rho_1 = \rho_2 \cdot d_2(\text{газу1}); \quad \rho_2 = \rho_1 / d_2(\text{газу1}), \quad (1.7)$$

$$M(\text{газу1}) = d_2(1) \cdot M(\text{газу2}); \quad M(\text{газу2}) = M(\text{газу1}) / d_2(\text{газу1}). \quad (1.8)$$

Відносна густина **d** – це величина безрозмірна, вона показує, наскільки один газ важче за другий (рис.1.28).

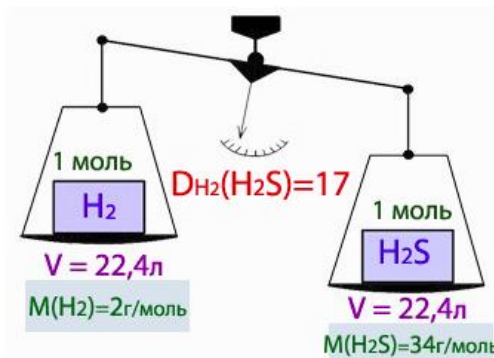


Рисунок 1.28 – Відносна густина одного газу за іншим

### 1.3.5 ОСНОВНІ ГАЗОВІ ЗАКОНИ

Стан газу характеризується його об'ємом, тиском і температурою. Між цими величинами експериментально були встановлені такі закони:

**Закон Бойля-Маріотта** (ізотермічний) скорочено записується так:

при  $T = \text{const}$        $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$ ,      або  $P \cdot V = \text{const}$ ;

**Закон Гей-Люссака** (ізобарний)

при  $P = \text{const}$        $V_1/T_1 = V_2/T_2$ ,      або       $V/T = \text{const}$ .

**Закон Шарля** (ізохорний)

при  $V = \text{const}$        $P_1/T_1 = P_2/T_2$ ,      або       $P/T = \text{const}$ .

Усі три закони можна поєднати в один **універсальний газовий закон** (рівняння Клапейрона):

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}, \quad \text{або} \quad \frac{PV}{T} = \text{const}. \quad (1.9)$$

Залежність для одного моля газу була виведена Менделєєвим, тому називається рівнянням Менделєєва-Клапейрона. Воно містить постійну величину – універсальну газову сталу **R** (табл.1.3):

$$\frac{PV}{T} = R \quad \text{або} \quad PV = RT.$$

Для довільної кількості газу рівняння Менделєєва-Клапейрона має вигляд:

$$PV = \nu RT, \quad \text{або} \quad PV = \frac{m}{M} RT. \quad (1.10)$$

Таблиця 1.3 – Розрахунки значень універсальної газової сталої R

Тиск P (н.у.)	Температура T, K (н.у.)	Молярний об'єм V <sub>M</sub> (н.у.)	Універсальна газова стала R = PV/T
101325 Па	273,15	22,4 · 10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup> /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	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	22400 мл/моль	$\frac{760 \cdot 22400}{273} = 62360 \frac{\text{мм рт.ст.} \cdot \text{мл}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

### 1.3.6 ЗАКОН ПАРЦІАЛЬНОГО ТИСКУ (ЗАКОН ДАЛЬТОНА)

За звичайних умов газу, що не взаємодіють між собою, змішуються один із одним у будь-яких співвідношеннях. При цьому кожний газ, який входить до складу суміші, характеризується власним **парціальним тиском** – тією частиною загального тиску газової суміші, що зумовлена даним газом. Наприклад, якщо змішати і між собою газу водень Н<sub>2</sub> і гелій He, які не взаємодіють один з одним і займають однакові об'єми, проте містять різні кількості речовини і мають різні значення тиску, то кількість молекул в одержаній газовій суміші дорівнює сумарній кількості молекул обох газів, а її тиск (за обов'язкової умови збереження вихідного об'єму) – сумі тисків індивідуальних газів, з яких складається утворена суміш (рис.1.29). При цьому тиск, що визначається наявністю одного із газів у суміші, називається парціальним тиском цього газу.

**Парціальним тиском** газу у суміші називається такий тиск, який мав би цей газ, якби він один займав при такій самій температурі весь об'єм, що його займає суміш газів.

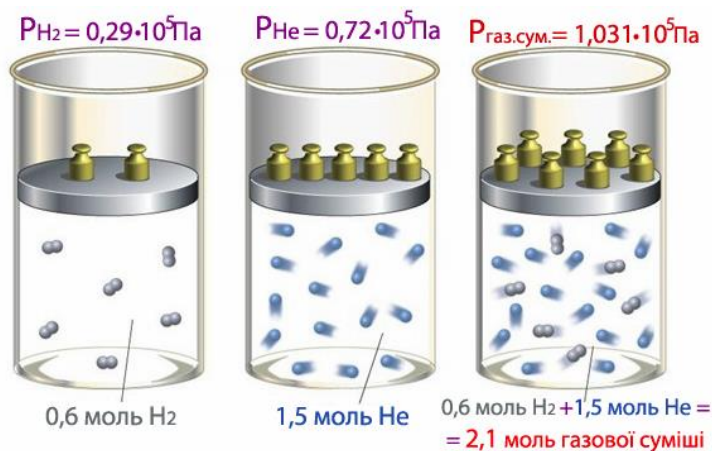


Рисунок 1.29 – При змішуванні не взаємодіючих газів, які не взаємодіють між собою, тиск одержаної суміші дорівнює сумарному тиску обох газів – за умови незмінного об'єму

### Закон Дальтона:

Загальний тиск суміші газів, які хімічно не взаємодіють один з одним, дорівнює сумі парціальних тисків газів, що складають цю суміш.

Скорочено закон Дальтона записується так:

$$P_{\text{загальн}} = P_1' + P_2' + \dots + P_n'$$

Наприклад, повітря, що уявляє собою суміш газів, за н.у. має тиск 101325 Па. Це величина адитивна, яка складається із парціальних тисків окремих газів, що знаходяться у повітрі (рис.1.30).

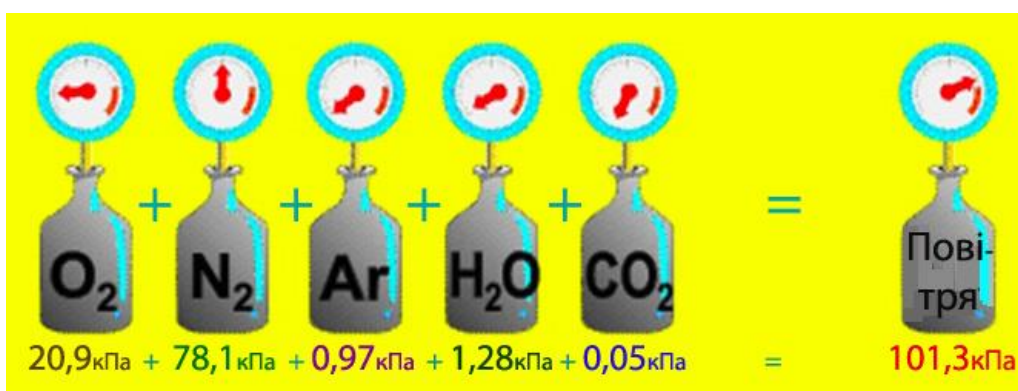


Рисунок 1.30 – Тиск повітря за н. у. – сума парціальних тисків складових газів

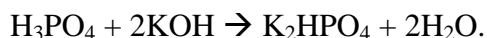
### 1.3.7 ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ

Із закону сталості складу випливає, що елементи сполучаються один із одним у певних кількісних співвідношеннях, для характеристики яких було введено поняття еквівалента і еквівалентної маси (слово еквівалентний у перекладі означає рівноцінний).

**Еквівалентом** називається умовна чи реальна частинка речовини, яка може приєднувати, заміщати, віддавати або взаємодіяти іншим чином з одним йоном Гідрогену  $H^+$  чи гідроксилу  $OH^-$  у кислотно-основних (або йоннообмінних) реакціях чи одному електрону в окисно-відновних реакціях.

Наприклад, еквівалентом нітратної (азотної) кислоти є реальна частинка – молекула  $HNO_3$ , що містить один йон  $H^+$ ; еквівалентом ортофосфатної (фосфорної) кислоти – умовна частинка, що відповідає  $1/3$  молекулі  $H_3PO_4$ , до складу якої входять три йони  $H^+$ .

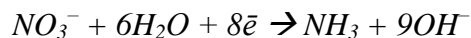
Але еквіваленти одного елемента можуть бути різними – залежно від валентності елемента. Так само складна сполука може мати різні еквіваленти, що зумовлюється характером її хімічної взаємодії. Наприклад, в реакції нейтралізації ортофосфатної кислоти калій гідроксидом



тільки два атоми  $H$  кислоти заміщуються атомами  $K$  (тобто кислота виявляє основність 2). Тоді згідно з визначенням, еквівалентом  $H_3PO_4$  буде умовна частинка, яка складає  $1/2H_3PO_4$ , оскільки



на один атом Н припадає саме половина молекули  $H_3PO_4$ . Еквівалентом нітрат-іона у відновному процесі



є умовна частинка, що складає  $1/8$  йона  $NO_3^-$ , тому що відбувається приєднання восьми електронів, отже на один електрон припадає восьма частка йона  $NO_3^-$ .

Отже, еквівалент – це фактично одна частка молекули, яка відповідає одному атому Н чи йону  $H^+$  (рис.1.31).

Число, що показує, яка частина молекули чи іншої частинки речовини відповідає еквіваленту, називається **фактором еквівалентності  $f_E$** .

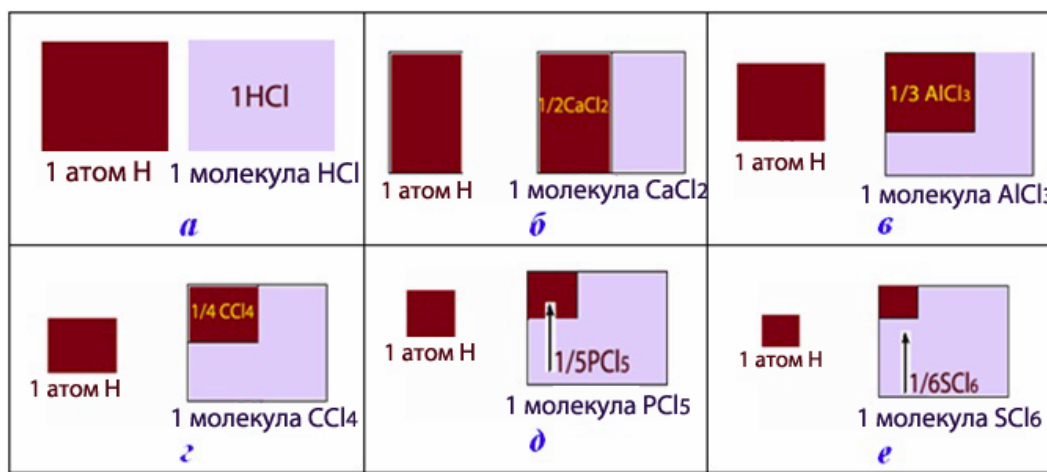


Рисунок 1.31 – Еквівалент і фактор еквівалентності: а)  $f_E(H) = 1$ ; б)  $f_E(CaCl_2) = 1/2$ ; в)  $f_E(AlCl_3) = 1/3$ ; г)  $f_E(CCl_4) = 1/4$ ; д)  $f_E(PCl_5) = 1/5$ ; е)  $f_E(SCl_6) = 1/6$

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. 1.4).

Таблиця 1.4 – Розрахунки фактора еквівалентності

Частинка	Фактор еквівалентності	Приклади
Елемент	$f_E = 1/V$ , де $V$ – валентність елемента	$f_E(P \text{ в } P_2O_5) = 1/5$ ; $f_E(C \text{ в } CH_4) = 1/4$
Проста сполука	$f_E = 1 / \nu \cdot V$ , де $V$ – валентність елемента, $\nu$ – число атомів елемента (індекс у хімічній формулі)	$f_E(H_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$ ; $f_E(O_2) = 1/(2 \cdot 2) = 1/4$ ; $f_E(Cl_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$ ; $f_E(O_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$
Оксид	$f_E = 1 / \nu \cdot V$ , де $V$ – валентність елемента, $\nu$ – число атомів елемента (індекс у хімічній формулі)	$f_E(Cr_2O_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$ ; $f_E(CrO) = 1/(1 \cdot 2) = 1/2$ ; $f_E(H_2O) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$ ; $f_E(P_2O_5) = 1/(2 \cdot 5) = 1/10$
Кислота	$f_E = 1/n(H^+)$ ,	$f_E(H_2SO_4) = 1/1 = 1$

	де $\nu(\text{H}^+)$ – число атомів Н, заміщених у ході реакції (основність кислоти)	(основність у реакції дорівнює 1) або $f_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ (основність дорівнює 2)
<b>Основа</b>	$f_E = 1/\nu(\text{OH}^-)$ , де $\nu(\text{OH}^-)$ – число гідроксильних груп $\text{OH}^-$ , заміщених у ході реакції (кислотність основи)	$f_E(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1/1 = 1$ (кислотність у реакції дорівнює 1) або $f_E(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1/2$ (кислотність у реакції дорівнює 2)
<b>Сіль</b>	$f_E = 1/\nu(\text{Me}) \cdot \text{B}(\text{Me}) = 1/\nu(\text{An}) \cdot \text{B}(\text{An})$ , де $\nu(\text{Me})$ – число атомів металу, заміщених у ході реакції, $\text{B}(\text{Me})$ – валентність металу, $\nu(\text{An})$ – кількість заміщених кислотних залишків, $\text{B}(\text{An})$ – валентність кислотного залишку (або його заряд за абсолютною величиною)	$f_E(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$ (розрахунок по металу) або $f_E(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$ (розрахунок по кислотному залишку)
<b>Йон</b>	$f_E = 1/ z (\text{OH}^-)$ , де $ z $ – заряд йона за абсолютною величиною	$f_E(\text{SO}_4^{2-}) = 1/2$ ; $f_E(\text{TiO}_2^{2+}) = 1/2$
<b>Частинка в окисно-відновній реакції</b>	$f_E = 1/\nu(\bar{e})$ , де $\nu(\bar{e})$ – число електронів, що беруть участь у процесі відновлення чи окиснення частинки	Відновлення: $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$ $f_E(\text{Fe}^{2+}) = 1/2$ ; Окиснення: $\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $f_E(\text{CrO}_4^{2-}) = 1/3$

Як частинка еквівалент характеризується кількістю речовини  $n_{\text{екв}}$  і молярною масою еквівалента  $m_{\text{екв}}$ , яку частіше для скорочення називають просто еквівалентною масою.

**Еквівалентна маса** елемента – це маса одного моль еквівалентів, яка дорівнює відношенню молярної маси елемента до його валентності в сполуці (або добутку фактора еквівалентності на молярну масу елемента):

$$m_{\text{екв. елемента}} = \frac{M_{\text{елемента}}}{\text{Валентність}} \quad (1.11)$$

$$\text{Або: } m_{\text{екв. елемента}} = f_E \cdot M_{\text{елемента}} \quad (1.12)$$

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

$$V_{\text{екв. газу}} = V_M / \nu \cdot \text{B},$$

де  $V_M$  – молярний об'єм газу ( $V_M = 22,4 \text{ л/моль}$  (н.у.)),  $\nu$  – кількість атомів елемента,  $\text{B}$  – валентність. Наприклад:

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

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

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

$$V_{\text{екв}}(\text{CO}_2) = 22,4 / 1 \cdot 2 = 5,6 \text{ л/моль}.$$

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

$$n_{\text{екв}} = m_{\text{речовини}} / m_{\text{екв}}, \quad (1.13)$$

$$n_{\text{екв}} = V_{\text{газу}} / V_{\text{екв.газу}}. \quad (1.14)$$

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

**Моль еквівалентів сполуки** – це така її кількість, яка взаємодіє без залишку з 1 моль еквівалентів атомів водню 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 використовуються найпростіші правила.

**Еквівалентна маса оксиду** дорівнює відношенню його молярної маси  $M$  до добутку валентності елемента  $B$  на число атомів елемента  $ч$ :

$$m_{\text{екв оксиду}} = \frac{M_{\text{оксиду}}}{ч \cdot B}. \quad (1.15)$$

Наприклад:  $m_{\text{екв}}(\text{P}_2\text{O}_5) = M(\text{P}_2\text{O}_5) / 2 \cdot 5 = 142 / 10 = 14,2 \text{ г/моль}.$

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

$$m_{\text{екв.кислоти}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{Основність}}. \quad (1.16)$$

Наприклад:  $m_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 62 / 2 = 31 \text{ г/моль}.$

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

$$m_{\text{екв.основи}} = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{Кислотність}}. \quad (1.17)$$

Наприклад:  $m_{\text{екв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 107 / 3 = 35,7 \text{ г/моль}.$

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

$$m_{\text{екв.соли}} = \frac{M}{ч \cdot B}. \quad (1.18)$$

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

**Еквівалентна маса йона** дорівнює відношенню його молярної маси **M** до абсолютної величини заряду **z**:

$$m_{\text{екв. йона}} = \frac{M_{\text{йона}}}{|z|} \quad (1.19)$$

Наприклад, еквівалентні маси йонів  $\text{VO}^{3+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  дорівнюють:  
 $m_{\text{екв}}(\text{VO}^{3+}) = 68 / |3| = 22,7 \text{ г/моль}$ ,  $m_{\text{екв}}(\text{SO}_4^{2-}) = 96 / |2| = 48 \text{ г/моль}$ ;

**Еквівалентна маса бінарної сполуки** будь-якого елемента з Гідрогеном дорівнює відношенню молярної маси цієї сполуки до валентності елемента, наприклад:  
 $m_{\text{екв}}(\text{SiH}_4) = 32 / 4 = 8 \text{ г/моль}$ .

**Еквівалентна маса складної речовини** дорівнює сумі еквівалентних мас її складових частин. Наприклад, еквівалентні маси представників різних класів неорганічних сполук:

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

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

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

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

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

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

$$M_{\text{екв. солі}} = m_{\text{екв}}(\text{Me}) + m_{\text{екв. кислотного залишку}},$$

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

**Закон еквівалентів** був експериментально встановлений Ріхтером (1797 р.) і остаточно сформульований Дальтоном (1803 р.):

*Хімічні сполуки реагують між собою в еквівалентних співвідношеннях.*

З цього випливає, що для двох будь-яких речовин однієї хімічної реакції (вихідних реагентів чи продуктів реакції) закон еквівалентів можна виразити так:

$$n_{\text{екв1}} = n_{\text{екв2}} \quad (1.20)$$

Підставивши (1.13) і (1.14) в останнє одержимо ще один вираз закону еквівалентів:

$$\frac{m_1}{m_{\text{екв1}}} = \frac{m_2}{m_{\text{екв2}}}, \quad \text{або} \quad \frac{V_{\text{газу1}}}{V_{\text{екв1}}} = \frac{V_{\text{газу2}}}{V_{\text{екв2}}} \quad (1.21)$$

Однак при практичних розрахунках іноді зручніше користуватися іншим формулюванням закону еквівалентів:

маси речовин(об'єми газів), що взаємодіють між собою, пропорційні їх еквівалентним масам (об'ємам газів):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{екв1}}}{m_{\text{екв2}}}, \quad \text{або} \quad \frac{V_{\text{газу1}}}{V_{\text{газу2}}} = \frac{V_{\text{екв1}}}{V_{\text{екв2}}} \quad (1.22)$$

## 1.4 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

**Приклад 1.1.** Розрахуйте відносну молекулярну масу формульної одиниці  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**Розв'язок.** Формульна одиниця – це, інакше кажучи, умовна формула сполуки, яка за допомогою символів хімічних елементів відображає якісний склад, а за допомогою індексів – кількісний склад речовини. Одночасно формульна одиниця може зазначити як одну молекулу, так і один моль даної сполуки. Відносна молекулярна маса  $M_r$  обчислюється як сума відносних атомних мас елементів  $A_r$  з урахуванням кількості атомів кожного елемента:

$$M_r(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot A_r(\text{Al}) + 3 \cdot A_r(\text{S}) + 12 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 27 + 3 \cdot 32 + 12 \cdot 16 = 342 \text{ а.о.м.}$$

Однак чисельне значення молярної маси речовини  $M$ , виміряне в г/моль, чисельно співпадає із значенням  $M_r$ , тому

$$M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ г/моль.}$$

**Приклад 1.2.** Визначте абсолютну масу молекули води.

**Розв'язок.** Для обчислення маси однієї молекули речовини існує декілька способів. По-перше, на основі маси одного моля речовини (тобто молярної маси води, яка дорівнює:  $M(\text{H}_2\text{O})=18 \text{ г/моль}$ ) можна скласти просту пропорцію, беручи до уваги, що один моль містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  структурних одиниць – у даному випадку молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Отже:

$$\begin{array}{l} 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль} \text{ ————— } 18 \text{ г/моль } \text{H}_2\text{O}, \\ 1 \text{ молекула} \text{ ————— } x = m \text{ (молекули } \text{H}_2\text{O)}, \end{array}$$

звідки:

$$m(\text{молекули } \text{H}_2\text{O}) = \frac{1 \text{ молекула} \cdot 18 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль}} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

За іншим способом необхідно пам'ятати що відносна молекулярна маса виражає масу однієї молекули, виміряну в а.о.м. (а для води  $M_r(\text{H}_2\text{O})=18 \text{ а.о.м.}$ ). У той же час  $1 \text{ а.о.м.}$  дорівнює  $1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$  (або  $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ ). Отримаємо ще одну пропорцію:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ а.о.м.} \text{ ————— } 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} \\ 18 \text{ а.о.м.} \text{ ————— } x = m \text{ (молекули } \text{H}_2\text{O)}, \end{array}$$

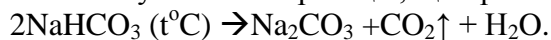
звідки:

$$m(\text{молекули } \text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \text{ а.о.м.} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}}{1 \text{ а.о.м.}} = 29,9 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Легко помітити, що на основі логічних міркувань ми одержали дві загальні формули для обчислення абсолютної маси однієї молекули води:

$$m_{\text{молекули}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{N_A}, \quad m_{\text{молекули}}(\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1/12 m_a(\text{C}).$$

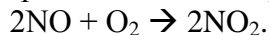
**Приклад 1.3.** Визначити, до якого типу належить реакція, що протікає згідно з рівнянням



**Розв'язок.** Внаслідок реакції з однієї складної речовини утворюється три менш складні сполуки, тому дана реакція є реакцією розкладу. Оскільки ступені окиснення у атомів не змінюються, то це реакція без зміни ступенів окиснення елементів. Реакція проходить при нагрівання, тобто супроводжується поглинанням теплоти, тому реакція є ендотермічною. Внаслідок реакції одночасно виділяється газ і утворюється малодисоційована сполука – вода, отже, реакція є необоротною. Відсутність каталізатора свідчить, що вона належить до некаталітичних реакцій.

**Приклад 1.4.** До якого типу за природою реагуючих частинок належить реакція окиснення нітроген(II) оксиду?

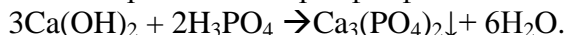
**Розв'язок.** Окиснення нітроген(II) оксиду проходить згідно з рівнянням



Як видно, у взаємодію вступають окремі молекули газів, тому реакція за природою реагуючих частинок належить до типу молекулярних.

**Приклад 1.5.** Закінчити рівняння реакції  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \dots$  та визначити її належність до певного типу за такими ознаками: а) зміні кількості та складу вихідних речовин, б) зміні ступенів окиснення елементів, в) напрямку перебігу реакції, г) фазового стану сполук.

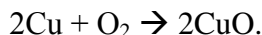
**Розв'язок.** Взаємодія між кальцій гідроксидом і ортофосфатною кислотою проходить за схемою:



Як видно з наведеного рівняння, це реакція обміну, оскільки вихідні речовини обмінюються своїми складовими частинами. Атоми всіх елементів не змінюють ступені окиснення, отже це реакція без зміни ступенів окиснення. Внаслідок взаємодії випадає осад кальцій ортофосфату і утворюється малодисоційована сполука – вода, отже, запропонована реакція є необоротною. Крім того, випадіння осаду свідчить про належність реакції до гетерогенного типу.

**Приклад 1.6.** Скласти рівняння реакції для ланцюжка перетворень, визначити тип кожної реакції за декількома ознаками:  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ .

**Розв'язок.** Перше перетворення проходить при розжарювання міді у присутності кисню відповідно до рівняння



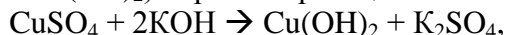
При цьому з двох простих сполук утворюється один продукт, тому за ознакою зміні кількості та складу вихідних речовин реакція належить до типу реакцій сполучення, а за ознакою зміні ступенів окиснення елементів – до окисно-відновних реакцій. Оскільки мідь і кисень перебувають у різних агрегатних станах, то це – гетерогенний процес. Необхідність прожарювання доводить, що реакція належить до ендотермічних.

Наступний перехід  $\text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4$  перебігає за реакцією

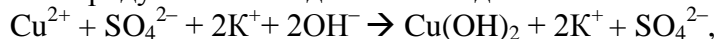


і належить до таких типів згідно з відповідними ознаками: реакція заміщення, без зміни ступенів окиснення, необоротна, гетерогенна. Крім того, взаємодія основного оксиду з кислотою, внаслідок чого утворюється сіль і вода, відносить цю реакцію до реакцій нейтралізації.

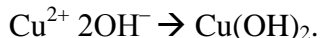
Під дією луку на сіль ( $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) перебігає реакція



яку слід визначити як реакцію обміну, необоротну, гомогенну, без зміни ступенів окиснення, йонну, оскільки утворення продуктів є наслідком взаємодії між йонами:



або у скороченому йонному вигляді:

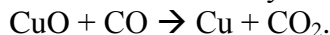


Перетворення  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$  відбувається при нагріванні Купрум(II) оксиду при помірній температурі



при цьому із однієї сполуки утворюються дві речовини, тому ця реакція є реакцією розкладу, без зміни ступенів окиснення, необоротною, ендотермічною, гетерогенною.

Перехід  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$  проходить при відновлюванні міді за умов високих температур

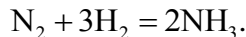


Згідно з відповідними ознаками остання реакція належить до окисно-відновних, гетерогенних, необоротних, ендотермічних реакцій.



**Приклад 1.7.** Який об'єм займатиме амоніак, якщо відомо, що об'єм водню, з якого утворився  $\text{NH}_3$ , становить  $450 \text{ м}^3$ ? Об'єми газів виміряні за однакових умов.

**Розв'язок.** Складаємо рівняння хімічної реакції:



За рівнянням реакції визначаємо об'ємні співвідношення газів у реакції:

$$V(\text{H}_2) : V(\text{NH}_3) = 3 : 2 = 1,5 : 1.$$

Отже, об'єм утвореного амоніаку в 1,5 рази менший за об'єм водню. Розраховуємо об'єм утвореного амоніаку:

$$V(\text{NH}_3) = \frac{V(\text{H}_2)}{1,5} = \frac{450}{1,5} = 300 \text{ м}^3.$$

**Приклад 1.8.** Для спалювання 5 л невідомого газу витрачено 10 л кисню. Внаслідок цього утворюється 9 л вуглекислого газу і 5 л азоту. Встановити формулу газу, вважаючи, що всі об'єми виміряні за однакових умов.

**Розв'язок.** Співвідношення об'ємів газів дає стехіометричні коефіцієнти:

$$V(\text{газу}) : V(\text{O}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 5 : 10 : 9 : 5 = 1 : 2 : 1,8 : 1.$$

Запишемо умовне рівняння:



Аналізуючи співвідношення коефіцієнтів та склад усіх газів, можна дійти висновку, що невідомий газ містить по два атоми вуглецю і азоту, звідки:



**Приклад 1.9.** Визначити парціальний тиск газів у суміші, яка утворилася при змішуванні 2л  $\text{N}_2$  і 4л  $\text{CO}_2$ , що знаходилися при однаковому тиску 750мм.рт.ст.

**Розв'язок.** Після змішування загальний об'єм суміші дорівнює  $2 + 4 = 6$  л. Оскільки гази хімічно не взаємодіють один з одним, то кожний газ після змішування займає весь об'єм, що дорівнює 6л. Отже, об'єм  $\text{N}_2$  збільшився у  $6/2 = 3$  рази, а об'єм  $\text{CO}_2$  – у  $6/4 = 1,5$  рази. У стільки ж разів зменшився парціальний тиск кожного газу:

$$P'_{\text{N}_2} = 750/3 = 250 \text{ мм.рт.ст.},$$

$$P'_{\text{CO}_2} = 750/1,5 = 500 \text{ мм.рт.ст.}$$

**Приклад 1.10.** Розрахувати кількість речовини сульфатної (сірчаної) кислоти і число молекул в 49 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Розв'язок.** Відносна молекулярна маса сульфатної кислоти дорівнює:

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98,$$

а молярна маса має таке ж чисельне значення, хоча характеризує вже не масу однієї молекули, а масу одного моля речовини (тобто  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул):

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}.$$

Тоді кількість речовини  $\nu$  и число молекул  $N$  складатимуть:

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{49 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль}.$$

$$N = \nu \cdot N_A = 0,5 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль} = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ молекул}.$$

**Приклад 1.11.** За н.у. об'єм газу складає 112мл. Чому дорівнюють кількість речовини і число молекул?

**Розв'язок.** Об'єм газу  $V = 112 \text{ мл} = 0,112 \text{ л}$ . Тоді кількість речовини  $\nu$  и число молекул  $N$  газу в заданому об'ємі дорівнює:

$$v = \frac{V}{V_M} = \frac{0,112}{22,4} = 0,05 \text{ моль},$$

$$N = v \cdot N_A = 0,05 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,01 \cdot 10^{22} \text{ молекул.}$$

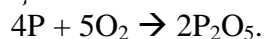
**Приклад 1.12.** Розрахуйте, яка кількість фосфор(V) оксиду утвориться при горінні у надлишку кисню а) 8 моль фосфору; б) 248 г фосфору.

**Розв'язок.** Це типова задача на знаходження маси (об'єму, кількості) однієї із взаємодіючих речовин за відомою масою (об'ємом, кількістю) іншої речовини. Задачі такого типу розв'язують згідно з певним

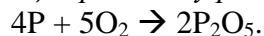
**алгоритмом:**

**а) відома кількість однієї речовини  $v_1 \rightarrow$  невідома кількість іншої речовини  $v_2$ :**

1. Складаємо рівняння хімічної реакції:



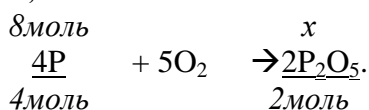
2. Встановлюємо речовину, кількість якої відома, і речовину, кількість якої необхідно розрахувати. Підкреслюємо формули цих речовин у рівнянні хімічної реакції:



3. Під формулами речовин, які встановили, записуємо їх кількості відповідно до коефіцієнтів, які стоять перед їх формулами у рівнянні хімічної реакції:



4. Над формулою однієї речовини, кількість якої відома за умовою, записуємо її кількість, а над формулою іншої речовини, кількість якої необхідно знайти, –  $x$ :



5. Складаємо пропорцію і визначаємо  $x$ .

$$\frac{8 \text{ моль (P)}}{4 \text{ моль (P)}} \text{ утворює } \frac{x \text{ моль (P}_2\text{O}_5)}{2 \text{ моль (P}_2\text{O}_5)}$$

$$x = \frac{8 \text{ моль} \cdot 2 \text{ моль}}{4 \text{ моль}} = 4 \text{ моль}.$$

**б) відома маса однієї речовини  $m_1 \rightarrow$  невідома маса іншої речовини  $m_2$ :**

1. За відомою формулою ( $v=m/M$ ) знаходимо кількість речовини, маса якої дана за умовою задачі:

$$v(P) = m(P)/M(P) = 248 \text{ г}/31 \text{ г/моль} = 8 \text{ моль}.$$

2. Виконуємо дії за наведеним вище алгоритмом і встановлюємо шукану кількість речовини:

$$v(P_2O_5) = 4 \text{ моль}.$$

3. За відомою формулою ( $m = v \cdot M$ ) розраховуємо масу речовини, яка була невідома.

$$m(P_2O_5) = v(P_2O_5) \cdot M(P_2O_5) = 4 \text{ моль} \cdot 142 \text{ г/моль} = 568 \text{ г}.$$

**Приклад 1.13.** Маса зразка азоту становить 14 г. Обчислити: а) кількість речовини азоту; б) об'єм, який займає азот за нормальних умов (н.у.); в) число молекул і атомів, що містяться у зразку азоту вказаної маси.

**Розв'язок.** Для розв'язування задач цього типу зручно користуватися готовими формулами.

**а)** На основі базисної формули визначення молярної маси ( $M = m/v$ ) знайдемо кількість речовини ( $v=m/M$ ), звідки кількість речовини азоту:

$$v(N_2) = m(N_2)/M(N_2) = 14\text{г}/28\text{г/моль} = 0,5 \text{ моль.}$$

б) Об'єм  $V$  пов'язаний з молярним об'ємом  $V_M$  і кількістю речовини  $v$  залежністю  $v = V / V_M$ , тоді об'єм зразку азоту за н.у.:

$$V(N_2) = v(N_2) \cdot V_M = 0,5\text{моль} \cdot 22,4\text{л/моль} = 11,2 \text{ л.}$$

в) Число молекул азоту можна визначити, перетворивши формулу, що зв'язує кількість речовини  $v$ , число молекул  $N$  і сталу Авогадро ( $v = N/N_A$ ), звідки обчислимо кількість молекул азоту, що містяться у зразку масою 14г:

$$N(\text{молекул } N_2) = v(N_2) \cdot N_A = 0,5\text{моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{молекул/моль} = 3,01 \cdot 10^{23} \text{молекул.}$$

Знайдемо загальну кількість атомів Нітрогену, врахувавши, що одна молекула складається з двох атомів. Отже, в  $3,01 \cdot 10^{23}$  молекул азоту міститься  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомів Нітрогену.

**Приклад 1.14.** Який об'єм займають 10 г ртуті, якщо її густина при 298 К дорівнює  $1,36 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$ ?

**Розв'язок.** Оскільки густина  $\rho$  визначається відношенням маси речовини  $m$  до об'єму  $V$ , який вона займає, маємо:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho}$$

$$V(\text{Hg}) = \frac{m(\text{Hg})}{\rho(\text{Hg})} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \text{ кг}}{1,36 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3} = 7,35 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3.$$

**Приклад 1.15.** Визначте молярну масу газу, якщо його густина за повітрям становить 2.

**Розв'язок.** Відносна густина газу (позначається  $D_{\text{пов}}$  або  $d_{\text{пов}}$ ) показує, у скільки разів газ легше чи важче за повітря, і визначається одним із співвідношень:

$$d_{\text{пов}} = M_{\text{газу}}/M_{\text{пов}} = \rho_{\text{газу}}/\rho_{\text{пов}}.$$

Беручи до уваги молярну масу повітря ( $M_{\text{пов}} = 29\text{г/моль}$ ), обчислимо молярну масу невідомого газу:

$$M_{\text{газу}} = d_{\text{пов}} \cdot M_{\text{пов}} = 2 \cdot 29\text{г/моль} = 58\text{г/моль}.$$

**Приклад 1.16.** Об'єм газу при  $23^\circ\text{C}$  і тиску 103,3 кПа дорівнює 250 л. Визначте об'єм газу за: а) нормальних умов; б) стандартних умов (ст.у.).

**Розв'язок.** Завдання такого типу потребують точного використання одиниць вимірювання всіх величин. При застосуванні об'єднаного газового закону (рівняння 1.9) необхідно слідкувати, щоб, по-перше, одиниці вимірювання відповідних величин в лівій та правій частинах рівняння збігалися, а по-друге – температуру виражати у кельвінах: ( $t_{\text{н.у.}} = 0^\circ\text{C}$ , або  $T_{\text{н.у.}} = 273 \text{ К}$ );

а) Отже, за рівнянням об'єднаного закону газового стану розраховуємо об'єм газу за н.у.:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_n V_n}{T_n} \Rightarrow V_n = \frac{PVT_n}{TP_n} = \frac{101,3 \text{ кПа} \cdot 250 \text{ л} \cdot 273 \text{ К}}{296 \text{ К} \cdot 101,3 \text{ кПа}} = 235 \text{ л.}$$

б) Стандартними вважаються такі умови:  $T_0 = 298\text{К}$  ( $t_0 = 25^\circ\text{C}$ ),  $P_0 = 101,3\text{кПа}$ . Тоді об'єм газу за ст.у.:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{TP_0} = \frac{103,3 \text{ кПа} \cdot 250 \text{ л} \cdot 298 \text{ К}}{296 \text{ К} \cdot 101,3 \text{ кПа}} = 257 \text{ л.}$$

**Приклад 1.17.** Об'єм газу  $\text{H}_2\text{S}$ , виміряний при температурі  $17^\circ\text{C}$  та тиску 98,64 кПа, становить 1,8 л. Розрахуйте густину  $\text{H}_2\text{S}$  за н.у. і за вказаних умов.

**Розв'язок.** Задачі такого типу зручніше розв'язувати за рівнянням Менделєєва-Клапейрона (1.10), обов'язково беручи до уваги необхідність застосування відповідних одиниць вимірювання. Оскільки ми обираємо величину універсальної газової сталої  $8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ , то слід попередньо перевести й усі вихідні дані у міжнародні одиниці вимірювання СІ. Маємо:

$$\text{температура: } T = 17 + 273 = 290 \text{ К,}$$

$$\text{тиск: } P = 98,64 \text{ кПа} = 98640 \text{ Па,}$$

$$\text{об'єм: } V = 1,8 \text{ л} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

При цьому шукана маса газу  $\text{H}_2\text{S}$  буде виражатися у кг.

Отже, перетворимо рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$P \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T, \quad \text{звідки } m = \frac{M \cdot P \cdot V}{R \cdot T}.$$

$$M(\text{H}_2\text{S}) = \frac{98640 \text{ Па} \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 34 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{290 \text{ К} \cdot 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг} = 2,5 \text{ г.}$$

Розраховуємо густину за н.у.  $\rho(\text{H}_2\text{S})_{\text{н.у.}}$  і за вказаних умов  $\rho(\text{H}_2\text{S})$ :

$$\rho(\text{H}_2\text{S})_{\text{н.у.}} = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_m} = \frac{34 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,52 \text{ г/л.}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{S}) = \frac{m}{V} = \frac{2,5 \text{ г}}{1,8 \text{ л}} = 1,39 \text{ г/л.}$$

Розрахунок густини  $\text{H}_2\text{S}$  можна також провести, використовуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow P = \frac{m}{V} RT \Rightarrow P = \frac{\rho RT}{M} \Rightarrow$$

$$\rho(\text{H}_2\text{S}) = \frac{PM}{RT} = \frac{98640 \text{ Па} \cdot 34 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}}{8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \cdot 290 \text{ К}} = 1,39 \text{ кг/м}^3.$$

**Приклад 1.18.** Встановити, який газ взято, якщо відомо, що він складається з двох атомних молекул, а його густина за гелієм дорівнює 7.

**Розв'язок.** Для зручності позначимо формулу гомоядерного газу через  $X_2$ , а його відносну густину за гелієм –  $d_{\text{He}}(X_2) = 7$ . Тоді відносна молекулярна маса дорівнює:

$$M_r(X_2) = d_{\text{He}}(X_2) \cdot M_r(\text{He}) = 7 \cdot 4 = 28.$$

Газ є гомоядерним і двоатомним, тому молекула цього газу складається з двох однакових атомів, а відносна атомна маса дорівнює:

$$A_r(X) = M_r(X_2)/2 = 28/2 = 14.$$

За таблицею Менделєєва знаходимо елемент, для якого  $A_r = 14$ . Це Нітроген N, а шуканий газ – азот  $\text{N}_2$ .

**Приклад 1.19.** Розрахувати густину суміші, що складається з  $40\%_{\text{об.}} \text{CO}$  і  $60\%_{\text{об.}} \text{CO}_2$ , при  $377^\circ\text{C}$  та  $1000 \text{ мм.рт.ст.}$

**Розв'язок:** Молярна маса суміші з урахуванням об'ємних часток ( $\varphi$ ) кожного газу дорівнює:

$$M_{\text{суміші}} = \frac{\varphi(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) + \varphi(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2)}{100\%} = \frac{40\% \cdot 28 + 60\% \cdot 44}{100\%} = 37,6 \text{ г/моль} = 37,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

Звернемося до рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$P \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T.$$

Після простих алгебраїчних перетворень маємо

$$\frac{m}{V} = \frac{M \cdot P}{R \cdot T},$$

але відношення маси до об'єму  $m/V$  – це густина  $\rho$ , звідки:

$$\rho = \frac{M \cdot P}{R \cdot T}.$$

Переведемо одиниці вимірювання  $P$  и  $T$  у розмірність системи СІ:

Тиск: 760мм рт.ст. – 101325 Па.

1000мм рт.ст. –  $P$

$P = 133322 \text{ Па}.$

Температура:  $T = 377 + 273 = 650 \text{ К}.$

При розрахунках необхідно брати до уваги, що  $[\text{Дж}] = [\text{Па} \cdot \text{м}^3]$ . Тоді густина

$$\rho = \frac{133322 \text{ Па} \cdot 37,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}}{8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 650 \text{ К}} = 0,927 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,927 \text{ г/л}.$$

**Приклад 1.20.** Суміш газів  $\text{C}_2\text{H}_2$  і  $\text{C}_2\text{H}_6$ , відносна густина якої за воднем 14,5, при 15атм і температурі  $-10^\circ\text{C}$  займає об'єм 10л. Визначити масу суміші.

**Розв'язок:** На підставі II наслідку закону Авогадро обчислимо молярну масу газової суміші, а масу суміші – шляхом перетворення рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$M_{\text{см.}} = d_{\text{H}_2}(\text{суміші}) \cdot M(\text{H}_2) = 14,5 \cdot 2 = 29 \text{ г/моль}.$$

$$m(\text{суміші}) = \frac{PVM}{RT} = \frac{15 \text{ атм} \cdot 10 \text{ л} \cdot 29 \text{ г/моль}}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К} \cdot 263 \text{ К}} = 205,1 \text{ г}.$$

**Приклад 1.21.** Визначити фактор еквівалентності та еквівалентну масу Нітрогену в сполуках:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ .

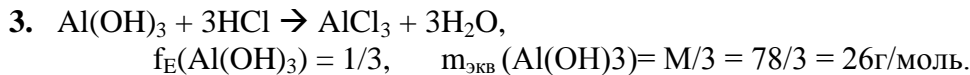
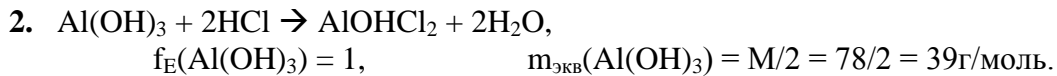
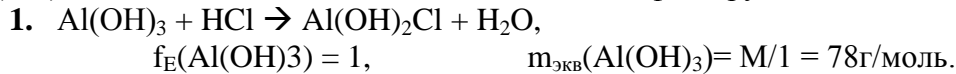
**Розв'язок.** З урахуванням валентності Нітрогену в кожній сполуці обчислимо фактори еквівалентності та еквівалентні маси за формулою (1.12):

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_3: & f_{\text{E}(\text{N})} = 1/3, & m_{\text{екв}} = 14/3 = 4,3 \text{ г/моль}, \\ \text{NO}_2: & f_{\text{E}(\text{N})} = 1/4, & m_{\text{екв}} = 14/4 = 3,5 \text{ г/моль}, \\ \text{N}_2\text{O}_5: & f_{\text{E}(\text{N})} = 1/5, & m_{\text{екв}} = 14/5 = 2,8 \text{ г/моль}, \end{array}$$

$$\text{N}_2\text{O}: f_{\text{E(N)}} = 1, \quad m_{\text{екв}} = 14/1 = 14\text{г/моль.}$$

**Пример 1.22.** Визначити еквіваленти і еквівалентні маси гідроксиду алюмінію у реакціях із хлоридною кислотою в різних стехіометричних співвідношеннях.

**Розв'язок.** Алюміній гідроксид містить три гідроксильні групи, тому в реакцію нейтралізації з кислотою може вступати в різних стехіометричних співвідношеннях залежно від кількостей  $\text{Al(OH)}_3$  і кислоти, що позначається на величинах фактору еквівалентності та еквівалентної маси



**Приклад 1.23.** Внаслідок взаємодії карбонату двовалентного металу масою 3,00 г з надлишком сульфатної (сірчаної) кислоти утворилось 4,08 г сульфату цього металу. Визначити метал. Який об'єм газу виділився?

**Розв'язок.** Запишемо умовне рівняння реакції



За законом еквівалентів маємо

$$\frac{m_{\text{карбонату}}}{m_{\text{сульфату}}} = \frac{m_{\text{екв. карбонату}}}{m_{\text{екв. сульфату}}}$$

З іншого боку еквівалентна маса складної сполуки дорівнює сумі еквівалентних мас складових частин, тобто:

$$m_{\text{екв. карбонату}} = m_{\text{екв}}(\text{Me}^{2+}) + m_{\text{екв}}(\text{CO}_3^{2-}),$$

$$m_{\text{екв. сульфату}} = m_{\text{екв}}(\text{Me}^{2+}) + m_{\text{екв}}(\text{SO}_4^{2-}),$$

тому одержуємо:

$$\frac{m_{\text{карбонату}}}{m_{\text{сульфату}}} = \frac{m_{\text{екв. карбонату}}}{m_{\text{екв. сульфату}}} = \frac{m_{\text{екв}}(\text{Me}) + m_{\text{екв}}(\text{CO}_3^{2-})}{m_{\text{екв}}(\text{Me}) + m_{\text{екв}}(\text{SO}_4^{2-})}$$

Еквівалентні маси карбонат- і сульфат-аніонів складають:

$$m_{\text{екв}}(\text{CO}_3^{2-}) = M/V = 60/2 = 30 \text{ г/моль},$$

$$m_{\text{екв}}(\text{SO}_4^{2-}) = M/|z| = 96/2 = 48 \text{ г/моль}.$$

Підставляємо відповідні значення у вираз закону еквівалентів:

$$\frac{3,00}{4,08} = \frac{m_{\text{екв}}(\text{Me}) + 30}{m_{\text{екв}}(\text{Me}) + 48}$$

Розв'язуючи це рівняння відносно  $m_{\text{екв}}(\text{Me})$ , одержуємо

$$m_{\text{екв.}}(\text{Me}) = 20 \text{ г/моль.}$$

Оскільки метал двохвалентний, то його молярна маса дорівнює



$$M(\text{Me}) = m_{\text{екв}}(\text{Me}) \cdot V = 20 \cdot 2 = 40 \text{ г/моль.}$$

Тоді відносна атомна маса  $A_r(\text{Me}) = 40 \text{ а.о.м.}$

Знаходимо метал за значенням  $A_r$  в періодичній системі елементів. Цей метал – кальцій.

Для розрахунків об'єму  $\text{CO}_2$  використовуємо закон еквівалентів у вигляді

$$\frac{m_{\text{карбонату}}}{m_{\text{екв. карбонату}}} = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_{\text{екв.}}(\text{CO}_2)}$$

Еквівалентна маса  $\text{CaCO}_3$  і еквівалентний об'єм  $\text{CO}_2$  розрахуємо за відповідними формулами:

$$m_{\text{екв}}(\text{CaCO}_3) = M / 2 = 100 / 2 = 50 \text{ г/моль,}$$

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

Підставляємо дані у вираз закону еквівалентів:

$$\frac{3,00}{50} = \frac{V(\text{CO}_2)}{5,6}, \quad \text{звідки } V(\text{CO}_2) = 3,36 \text{ л.}$$

Запишемо умовне рівняння реакції



**Приклад 1.24.** З оксиду металу масою 0,54 г можна одержати нітрат цього металу масою 1,26 г. Розрахуйте молярну масу еквівалента металу і визначте метал.

**Розв'язок.** За законом еквівалентів:

$$\frac{m(\text{Me}_x\text{O}_y)}{m(\text{Me}(\text{NO}_3)_y)} = \frac{m_{\text{екв}}(\text{Me}_x\text{O}_y)}{m_{\text{екв}}(\text{Me}(\text{NO}_3)_y)}$$

Молярну масу еквівалента оксиду металу подаємо так:

$$m_{\text{екв}}(\text{Me}_x\text{O}_y) = m_{\text{екв}}(\text{Me}) + m_{\text{екв}}(\text{O}) = x + 8,$$

тоді молярна маса еквівалента нітрату металу дорівнює:

$$m_{\text{екв}}(\text{Me}(\text{NO}_3)_y) = m_{\text{екв}}(\text{Me}^{y+}) + m_{\text{екв}}(\text{NO}_3^-) = x + 62.$$

Підставляючи подані значення молярних мас еквівалентів оксиду та нітрату металу у вираз закону еквівалентів, отримуємо

$$\frac{0,54}{1,26} = \frac{x + 8}{x + 62} \Rightarrow x = 32,5 \text{ г/моль.}$$

За формулою 1.10 ( $m_{\text{екв}}(\text{Me}) = M(\text{Me}) / V$ ) виводимо вираз для обчислення молярної маси металу:

$$M(\text{Me}) = m_{\text{екв}}(\text{Me}) \cdot V.$$

Методом перебору можливих валентностей металу  $V$  відшукуємо підходяще значення молярної маси:

$$\begin{aligned} \text{якщо } V=1, \text{ то } M &= V \cdot m_{\text{екв}} = 1 \cdot 32,5 = 32,5 \text{ г/моль;} \\ \text{якщо } V=2, \text{ то } M &= V \cdot m_{\text{екв}} = 2 \cdot 32,5 = 65 \text{ г/моль;} \\ \text{якщо } V=3, \text{ то } M &= V \cdot m_{\text{екв}} = 3 \cdot 32,5 = 96,5 \text{ г/моль.} \\ \text{якщо } V=4, \text{ то } M &= V \cdot m_{\text{екв}} = 4 \cdot 32,5 = 130 \text{ г/моль;} \end{aligned}$$

якщо  $V=5$ , то  $M = V \cdot m_{\text{екв}} = 5 \cdot 32,5 = 162,5 \text{ г/моль}$ .

Перевіряємо значення молярних мас за таблицею Менделєєва. З усіх одержаних результатів для металу підходить тільки один:

$$M(\text{Me}) = 65 \text{ г/моль}.$$

Слід звернути увагу, що величина молярної маси  $163,5 \text{ г/моль}$  збігається з молярною масою елемента-лантанноїду  ${}_{66}\text{Dy}$ , однак Диспрозій розміщується у ІІІВ-групі періодичної системи, вища валентність для нього – 3, тому Dy не здатний виявляти валентність, що дорівнює 5. Розглядати більші значення валентностей недоречно, оскільки при цьому одержимо не реальну величину молярної маси. Але для загального випадку обов'язково слід зауважити, що при розв'язуванні подібних задач, необхідно послідовно підставляти можливі значення валентності елемента (від I до VIII), доки не буде визначено хімічний елемент.

Оскільки чисельне значення молярної маси металу збігається із значенням його відносної атомної маси, тому  $A_r(\text{Me}) = 65$ . У періодичній системі хімічних елементів знаходимо метал з таким значенням відносної атомної маси. Цей метал цинк, тому що  $A_r(\text{Zn}) = 65$ .

**Приклад 1.25.** При взаємодії  $1,215 \text{ г}$  невідомого металу з сульфатною кислотою виділяється  $1,12 \text{ л}$  водню (н.у.). Розрахуйте молярну масу еквівалента металу і визначте метал.

**Розв'язок.** За законом еквівалентів розраховуємо молярну масу еквівалента металу:

$$\frac{m(\text{Me})}{V(\text{H}_2)} = \frac{m_{\text{екв}}(\text{Me})}{V_{\text{екв}}(\text{H}_2)} \Rightarrow$$
$$m_{\text{екв}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot V_{\text{екв}}(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)} = \frac{1,215 \text{ г} \cdot 11,2 \text{ г/моль}}{1,12 \text{ л}} = 12,15 \text{ г/моль}.$$

Далі скористаємося методом перебору, як у прикладі 1.25:

$$\text{якщо } V=1, \text{ то } M = V \cdot m_{\text{екв}} = 1 \cdot 12,15 = 12,15 \text{ г/моль}.$$

Оскільки молярна маса чисельно збігається з відносною атомною масою, шукаємо у періодичній системі хімічних елементів одновалентний метал зі значенням  $A_r=12$ . Такого металу не існує. Тоді припустимо, що валентність металу дорівнює 2, одержуємо:

$$M(\text{Me}) = 12,15 \text{ г/моль} \cdot 2 = 24,3 \text{ г/моль}.$$

У періодичній системі елементів є двовалентний метал зі значенням  $A_r=12$ . Цей метал – магній Mg.

## 1.5 ВИСНОВКИ

Наприкінці ХІХ – початку ХХ ст. атомно-молекулярне вчення одержало наукове обґрунтування, коли було експериментально доведено, що атоми і молекули існують об'єктивно і мають складну будову. Атомно-молекулярна теорія є одним з найголовніших вчень у природничих науках, тому вона мала дуже велике значення для розвитку хімії.

На основі атомно-молекулярного вчення остаточно визначені поняття «атом» і «молекула», що дало змогу зрозуміти відмінність між простою і складною речовиною; встановлена різниця між атомними, молекулярними і еквівалентними масами; введена до користування єдина символіка й єдині хімічні формули; відкриті основні хімічні закони і залежності, що поклало початок практичному застосуванню точних розрахункових методів найважливіших фізичних одиниць в хімії.

Глибоке розуміння основних законів хімії та вміння їх практичного застосування дозволяє як удосконалювати, так і створювати нові технологічні процеси, машини, установки, обладнання.

## 1.6 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ»

### 1.6.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1	Виберіть поняття, яке характеризується таким визначенням: "Вид атомів з однаковим зарядом ядра і сукупністю властивостей" а) молекула; б) атом; в) хімічний елемент; г) йон.	в) хімічний елемент
2.	Закони збереження кількості руху і кількості зарядів є окремими випадками більш загального закону ... а) сталості складу; б) незнищуваності матерії; в) еквівалентів; г) Авогадро	б) незнищуваності матерії
3.	Вкажіть поняття, якому відповідає така характеристика: "Найменша частинка речовини, яка ніколи не руйнується під час хімічних реакцій" а) молекула; б) атом; в) хімічний елемент; г) йон.	б) атом
4.	Виберіть характеристику простої речовини: а) складається з атомів одного виду; б) складається з різних видів атомів; в) містить тільки один атом; г) містить два або більше атомів.	а) складається з атомів одного виду;
5.	Виберіть формулу простої речовини. а) CaO; б) H <sub>2</sub> ; в) H <sub>2</sub> O; г) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	б) H <sub>2</sub>
6.	Виберіть термін, який характеризує прості речовини кисень O <sub>2</sub> озон O <sub>3</sub> . а) ізомери; б) ізобари; в) алотропи; г) ізотопи.	в) алотропи
7.	Виберіть рядок сполук, у якому наведено формули тільки простих речовин. а) S <sub>8</sub> , O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O; б) NaCl, H <sub>2</sub> O, Cl <sub>2</sub> ; в) S <sub>8</sub> , O <sub>3</sub> , Na, Cl <sub>2</sub> ; г) NaCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , O <sub>3</sub> .	в) S <sub>8</sub> , O <sub>3</sub> , Na, Cl <sub>2</sub>
8.	Вкажіть рядок, у якому наведено ізобари. а) $^{40}_{18}\text{Ar}$ и $^{18}_8\text{O}$ ; б) $^{40}_{20}\text{Ca}$ и $^{20}_{10}\text{Ne}$ ; в) $^{40}_{18}\text{Ar}$ и $^{40}_{20}\text{Ca}$ ; г) $^{20}_{10}\text{Ne}$ и $^{18}_8\text{O}$ .	в) $^{40}_{18}\text{Ar}$ и $^{40}_{20}\text{Ca}$
9.	Вкажіть назву явища, що зумовлює існування різновидів одного хімічного елемента з різною атомною масою. а) ізотопія; б) ізобарія; в) алотропія; г) ізомерія.	а) ізотопія

10.	Дробові значення відносних атомних мас елементів пояснюються... а) положенням елементу в періодичній таблиці; б) сумою мас складених мікрочасток; в) зарядом ядра атома; г) ізотопним складом елементу.	г) ізотопним складом елементу
11.	Як називаються атоми різних елементів з однаковими масами? а) ізомери; б) алотропи; в) ізобари; г) ізотопи.	в) ізобари
12.	Вкажіть назву явища, що зумовлює існування одного хімічного елементу у вигляді декількох простих речовин. а) ізотопія; б) ізобарія; в) ізомерія; г) алотропія.	г) алотропія
13.	Атоми Протію ${}^1_1H$ , Дейтерію ${}^2_1D$ , Тритію ${}^3_1T$ є а) ізомерами; б) алотропами; в) ізобарами; г) ізотопами.	г) ізотопами
14.	Визначите порядковий номер елементу X, що утворює оксид $XO_3$ з відносною молекулярною масою 80 а.о.м. а) 8; б) 16; в) 32; г) 48.	б) 16
15.	У якому періоді розташовується елемент X, що утворює гідрид складу $XH_3$ , з відносною молекулярною масою 34 а. о. м.? а) III; б) I; в) II; г) IV.	а) III
16.	Вкажіть елемент, з відносною атомною масою 14. а) Si; б) C; в) N; г) O.	в) N
17.	Вкажіть правильний вираз для розрахунку відносної формульної маси сполуки $Na_2S_2O_3$ . а) $2A_r(Na) + 2A_r(S) + 3A_r(O)$ ; б) $A_r(Na) + A_r(S) + A_r(O)$ ; в) $2A_r(Na) + A_r(S) + A_r(O)$ ; г) $2A_r(Na) + 2A_r(S) + A_r(O)$ .	а) $2A_r(Na) + 2A_r(S) + 3A_r(O)$ + $3A_r(O)$
18.	Вкажіть значення молярної маси метану $CH_4$ . а) 16 г/моль; б) 12 г/моль; в) 20 г/моль; г) 18 г/моль.	а) 16 г/моль
19.	Виберіть поняття, яке характеризується таким визначенням: «Величина, що дорівнює відношенню маси речовини до її кількості, яка відповідна даній масі» а) молярна маса; б) моль; в) відносна молекулярна маса; г) густина.	а) молярна маса
20.	Виберіть пару газів з однаковою молярною масою. а) $N_2O, CO_2$ ; б) $SO_2, N_2O_3$ ; в) $C_2H_6, CO$ ; г) $C_2H_6, N_2O_3$ .	а) $N_2O, CO_2$
21.	Виберіть назву закону, який формулюється так: "Загальна маса речовин, які вступають в хімічну реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворюються в результаті хімічної реакції". а) закон Авогадро; б) закон сталості складу; в) закон збереження маси; в) закон об'ємних відношень газів.	в) закон збереження маси
22.	Вкажіть суму усіх коефіцієнтів у рівнянні хімічної реакції, що відбувається за схемою: $P_2O_5 + KOH \rightarrow K_3PO_4 + H_2O$ . а) 9; б) 10; в) 11; г) 12.	г) 12
23.	Вкажіть суму усіх коефіцієнтів у рівнянні хімічної реакції, що відбувається за схемою: $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$ . а) 19; б) 18; в) 17; г) 16.	а) 19

24.	Вкажіть коефіцієнт, який необхідно поставити замість символу z перед формулою сполуки KOH у рівнянні реакції $P_2O_5 + z KOH \rightarrow 2K_3PO_4 + 3H_2O$ ? а) 3; б) 4; в) 5; г) 6.	г) 6
25.	Вкажіть коефіцієнт, який необхідно поставити замість символу z перед формулою сполуки H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> у рівнянні реакції $2H_3PO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2FePO_4 + z H_2SO_4$ ? а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.	б) 3
26.	Вкажіть коефіцієнт, який необхідно поставити замість символу z перед формулою сполуки Na <sub>2</sub> [Zn(OH) <sub>4</sub> ] у рівнянні реакції $z Na_2[Zn(OH)_4] + 4HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + Zn(NO_3)_2 + 4H_2O$ ? а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.	а) 1
27.	Вкажіть коефіцієнт, який необхідно поставити замість символу z перед формулою сполуки K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> у рівнянні реакції $2K_3PO_4 + H_3PO_4 \rightarrow z K_2HPO_4$ ? а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.	б) 3
28.	Виберіть твердження, яке відноситься до реакцій розкладу. а) кількість продуктів реакції менше кількості вихідних речовин; б) в результаті реакції утворюються два або більше речовин; в) в реакцію вступає тільки одна вихідна речовина; г) кількість реагентів дорівнює кількості продуктів реакції.	в) в реакцію вступає тільки одна вихідна речовина
29.	Вкажіть тип хімічної реакції, у якій одна з речовин в системі відділяється від інших поверхнею поділу? а) гомогенна; б) гетерогенна; в) каталітична; г) оборотна.	б) гетерогенна
30.	Вкажіть, до якого типу відноситься реакція, яка відбувається в одному напрямі до повного витрачання реагентів? а) пряма; б) зворотна; в) розкладу; г) необоротна.	г) необоротна
31.	Вкажіть, до якого типу відноситься реакція, яка відбувається з поглинанням теплоти. а) гетерогенна; б) гомогенна; в) екзотермічна; г) ендотермічна.	г) ендотермічна
32.	Вкажіть, до якого типу відноситься реакція, яка відбувається з виділенням теплоти. а) екзотермічна; б) гетерогенна; в) ендотермічна; г) гомогенна.	а) екзотермічна
33.	Вкажіть, до якого типу відноситься реакція між Al і I <sub>2</sub> , якщо відомо, що вона відбувається за наявності невеличкої кількості води. а) без зміни ступенів окиснення; б) каталітична; в) заміщення; г) гомогенна.	б) каталітична
34.	Вкажіть, до якого типу відноситься реакція, якій відповідає рівняння $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2$ а) сполучення; б) обміну; в) заміщення; г) розкладу.	б) заміщення
35.	Вкажіть, який об'єм за нормальних умов займає 1 моль речовини в газоподібному стані? а) 1л; б) 11,2л; в) 22,4м <sup>3</sup> ; г) 22,4л.	г) 22,4л
36.	Вкажіть, у якому випадку за однакових умов кількість молекул однакова. а) 0,1л H <sub>2</sub> O і 0,1л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; б) 0,1л O <sub>2</sub> і 0,1л H <sub>2</sub> ; в) 0,1кг Fe і 0,1кг H <sub>2</sub> ; г) 0,1л H <sub>2</sub> і 0,1моль H <sub>2</sub>	б) 0,1л O <sub>2</sub> і 0,1л H <sub>2</sub>
37.	Однакові об'єми газів N <sub>2</sub> і O <sub>2</sub> знаходяться за однакових умов.	а) m <sub>O2</sub> > m <sub>N2</sub>

	Визначите співвідношення мас цих газів. а) $m_{O_2} > m_{N_2}$ ; б) $m_{O_2} \div m_{N_2}$ ; в) $m_{O_2} < m_{N_2}$ ; г) $m_{O_2} = m_{N_2}$ .	
38.	Змішали рівні об'єми газів $H_2$ і $Cl_2$ . Вкажіть, як зміниться об'єм системи після протікання реакції і утворення газоподібного продукту $HCl$ . а) не зміниться; б) збільшиться в 2 рази; в) зменшиться в 2 рази; г) збільшиться в 4 рази.	а) не зміниться
39.	Визначите, в якому випадку кількість речовини $n$ більша (у дужках вказані молярні маси сполук). а) 9г $H_2O$ ( $M = 18$ г/моль); б) 30г $CaCO_3$ ( $M = 100$ г/моль); в) 8г $O_2$ ( $M = 32$ г/моль); г) 4г $H_2$ ( $M = 2$ г/моль).	г) 4г $H_2$
40.	Розрахуйте кількість речовини $\nu$ для вказаної кількості молекул: $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул $NH_3$ і $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул $N_2$ . а) 0,5 моль $NH_3$ і 0,1 моль $N_2$ ; б) 1 моль $NH_3$ і 0,5 моль $N_2$ ; в) 0,5 моль $NH_3$ і 1 моль $N_2$ ; г) 0,1 моль $NH_3$ і 0,5 моль $N_2$ .	а) 0,5 моль $NH_3$ і 0,1 моль $N_2$
41.	Вкажіть кількість атомів Гідрогену, що міститься у 0,1 моль молекул води $H_2O$ ? а) $6,02 \cdot 10^{23}$ ; б) $6,02 \cdot 10^{22}$ ; в) $12,04 \cdot 10^{23}$ ; г) $12,04 \cdot 10^{22}$ .	г) $12,04 \cdot 10^{22}$
42.	Вкажіть, яка кількість молекул міститься у 0,1 моль води $H_2O$ ? а) $6,02 \cdot 10^{23}$ ; б) $6,02 \cdot 10^{22}$ ; в) $12,04 \cdot 10^{23}$ ; г) $12,04 \cdot 10^{22}$ .	б) $6,02 \cdot 10^{22}$
43.	Вкажіть, у якій кількості речовини ( $\nu$ ) міститься $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул водню $H_2$ ? а) 2 моль; б) 1 моль; в) 0,2 моль; г) 0,1 моль.	а) 2 моль
44.	Вкажіть формулу для розрахунку кількості речовини ( $\nu$ ), якщо відома її маса ( $m$ ) і хімічна формула. а) $\nu = m \cdot M$ ; б) $\nu = \frac{M}{m}$ ; в) $\nu = \frac{m}{M}$ ; г) $\nu = \frac{V}{V_M}$ .	в) $\nu = \frac{m}{M}$
45.	Вкажіть формулу для розрахунку кількості газу ( $\nu$ ) газу, якщо відомий його об'єм за н. у. ( $V_M$ ) а) $\nu = m \cdot M$ ; б) $\nu = \frac{V_M}{V}$ ; в) $\nu = \frac{m}{M}$ ; г) $\nu = \frac{V}{V_M}$ .	г) $\nu = \frac{V}{V_M}$
46.	Вкажіть формулу для розрахунку кількості молекул ( $N$ )? а) $N = \nu \cdot N_A$ ; б) $N = \frac{N_A}{V}$ ; в) $N = \frac{m}{M}$ ; г) $N = \frac{V}{V_M}$ .	а) $N = \nu \cdot N_A$
47.	Розрахуйте, яка кількість молекул міститься у 2 моль води $H_2O$ ? а) $6,02 \cdot 10^{23}$ ; б) $6,02 \cdot 10^{22}$ ; в) $12,04 \cdot 10^{23}$ ; г) $12,04 \cdot 10^{22}$ .	в) $12,04 \cdot 10^{23}$
48.	Розрахуйте, яку кількість речовини становить зразок $NaOH$ масою 4 г. а) 2 моль; б) 1 моль; в) 0,2 моль; г) 0,1 моль.	г) 0,1 моль
49.	Розрахуйте, яку кількість речовини становить зразок $H_2SO_4$ масою 4,9 г? а) 0,2 моль; б) 0,5 моль; в) 0,05 моль; г) 0,1 моль.	в) 0,05 моль
50.	Вкажіть, який газ за однакових умов займає менший об'єм: 4,4 г $CO_2$ ; 0,1 моль $CH_4$ ; $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул $H_2$ ? а) 4,4г $CO_2$ ; б) 0,1 моль $CH_4$ ; в) все об'єми однакові; г) $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул $H_2$ .	в) все об'єми однакові;



51.	Виберіть газ, у якого відносна густина за воднем дорівнює 16. а) повітря; б) SO <sub>2</sub> ; в) CH <sub>4</sub> ; г) O <sub>2</sub> .	г) O <sub>2</sub>
52.	Вкажіть формулу сполуки, у якій значення відносної густини за воднем. а) O <sub>2</sub> ; б) SO <sub>2</sub> ; в) CO <sub>2</sub> ; г) N <sub>2</sub> O.	б) SO <sub>2</sub>
53.	Вкажіть співвідношення об'ємів за однакових умов (Т, Р) для газів: 1 моль HCl і 1 моль Cl <sub>2</sub> . а) V <sub>HCl</sub> > V <sub>Cl2</sub> ; б) V <sub>HCl</sub> ÷ V <sub>Cl2</sub> ; в) V <sub>HCl</sub> = V <sub>Cl2</sub> ; г) V <sub>HCl</sub> < V <sub>Cl2</sub> .	в) V <sub>HCl</sub> = V <sub>Cl2</sub>
54.	Газ об'ємом 280 мл (н.у.) має масу 0,425 р. Вкажіть формулу цього газу а) H <sub>2</sub> S; б) N <sub>2</sub> ; в) O <sub>2</sub> ; г) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	а) H <sub>2</sub> S
55.	Вкажіть порядковий номер елемента X, який утворює газоподібну сполуку XH <sub>3</sub> з відносною густиною за воднем 17. а) 14; б) 15; в) 16; г) 17.	б) 15
56.	Виберіть правильне твердження: відносна густина газу за воднем дорівнює .... а) відношенню молярної маси газу до об'єму водню; б) відношенню маси газу до його об'єму (н.у.); в) добутку молярної маси газу і молярної маси водню; г) відношенню молярної маси газу до молярної маси водню.	г) відношенню молярної маси газу до молярної маси водню
57.	Виберіть правильне твердження щодо деякого газу AxBy, відносна густина якого за повітрям дорівнює 2. а) формула цього газу - N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; б) формула цього газу - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ; в) молярна маса газу 29 г/моль; г) цей газ легший за повітря.	б) формула цього газу – C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
58.	Виберіть правильне твердження щодо газу амоніаку NH <sub>3</sub> . а) відносна густина за воднем дорівнює 8,5; б) 1 л (н. у.) має масу 8,5 г, а 22,4 л - 190,4 г; в) відносна густина за повітрям дорівнює 1, 52; г) відносна густина за гелієм дорівнює 17.	а) відносна густина за воднем дорівнює 8,5
59.	Визначить значення відносної густини вуглекислого газу CO <sub>2</sub> за воднем H <sub>2</sub> . а) 12; б) 10; в) 22; г) 11.	в) 22
60.	Вкажіть формулу газу, для якого D <sub>(He)</sub> = 16? а) NO <sub>2</sub> ; б) SO <sub>2</sub> ; в) CO <sub>2</sub> ; г) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .	б) SO <sub>2</sub>
61.	Вкажіть назву умовної або реальної частинки речовини, яка будь-яким способом взаємодіє з одним іоном Гідрогену. а) моль; б) кількість еквівалентів; в) еквівалент; г) кількість речовини.	в) еквівалент
62.	Вкажіть, чому дорівнює еквівалент H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> в реакції, яка протікає відповідно до рівняння: CaO + 2H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O? а) 1/3 моль; б) 1/2 моль; в) 1 моль; г) 2 моль.	в) 1 моль
63.	Вкажіть еквіваленти речовини Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> у таких хімічних реакціях: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + HCl → NaHCO <sub>3</sub> + NaCl; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2HCl → 2NaCl + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O. а) 1 моль і 1/2 моль; б) 1/2 моль і 1 моль;	а) 1 моль і 1/2 моль

	в) 1/2 моль и 1/2 моль; г) 2/1 моль и 2/1 моль.	
64.	Вкажіть еквіваленти елементу Нітрогену в сполуках NH <sub>3</sub> и N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . а) 1 моль и 1/2 моль; б) 1/3 моль и 1/2 моль; в) 1/2 моль и 1/4 моль; г) 3/1 моль и 3/4 моль.	б) 1/3 моль и 1/2 моль
65.	Вкажіть кількість еквівалентів арсенатної (миш'якової) кислоти H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> у реакціях: H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + 2KOH → K <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O; H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 3KOH → K <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O. а) 1/2 моль и 1/3 моль; б) 1 моль и 2 моль; в) 2 моль и 3 моль; г) 1/3 моль и 1/2 моль.	а) 1/2 моль и 1/3 моль
66.	Вкажіть речовини, еквіваленти яких не змінюються в обмінних реакціях : FeCl <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , KOH, NH <sub>4</sub> Cl, H <sub>2</sub> S, Al(OH) <sub>3</sub> . а) FeCl <sub>2</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S; б) Al(OH) <sub>3</sub> , FeCl <sub>2</sub> ; в) HNO <sub>3</sub> , KOH, NH <sub>4</sub> Cl; г) Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> .	в) HNO <sub>3</sub> , KOH, NH <sub>4</sub> Cl
67.	Вкажіть скільки еквівалентів у кислотно-основних реакціях може мати Ферум(III) гідроксид Fe(OH) <sub>3</sub> . а) 1/3; б) 1; в) 2; г) 3.	г) 3
68.	Вкажіть, чому дорівнює еквівалентний об'єм SO <sub>2</sub> за н.у.? а) $V_{\text{екв}} = \frac{22,4 \text{ л/моль}}{1} = 22,4 \text{ л/моль}$ ; б) $V_{\text{екв}} = \frac{22,4 \text{ л/моль}}{1 + 2} = 7,5 \text{ л/моль}$ ; в) $V_{\text{екв}} = \frac{22,4 \text{ л/моль}}{1 \cdot 4} = 5,6 \text{ л/моль}$ ; г) $V_{\text{екв}} = \frac{22,4 \text{ л/моль}}{2} = 11,2 \text{ л/моль}$ .	в) $V_{\text{екв}} = \frac{22,4}{1 \cdot 4} = 5,6 \text{ г/моль}$ ;
69.	Відповідно до закону еквівалентів відношення мас взаємодіючих речовин... а) пропорційно відношенню стехіометричних коефіцієнтів перед формулами цих речовин; б) дорівнює відношенню об'ємів взаємодіючих речовин; в) обернено пропорційно до густини взаємодіючих речовин.	г) пропорційно відношенню молярних мас еквівалентів взаємодіючих речовин.

### 1.6.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильні відповіді
1.	Моль - це одиниця виміру ... а) кількості речовини; б) кількості еквівалентів; в) молярної маси; г) еквівалентної маси	а) кількості речовини; б) кількості еквівалентів
2.	Гази кисень O <sub>2</sub> і озон O <sub>3</sub> - це ... а) ізомери; б) алотропи; в) складні речовини; г) прості речовини.	б) алотропи; г) прості речовини
3.	Вкажіть, які частинки відносяться до субатомних:	б) протон; в) електрон;

	а) атом; б) протон; в) електрон; г) нейтрон.	г) нейтрон
4.	Виберіть алотропи елемента Карбону. а) карбін; б) корунд; в) алмаз; г) графіт.	а) карбін; в) алмаз; г) графіт.
5.	Вкажіть стехіометричні закони хімії а) збереження маси і енергії; б) сталості складу; в) збереження заряду; г) об'ємних співвідношень.	б) сталості складу; г) об'ємних співвідношень
6.	Виберіть твердження, яке характеризує ізотопи: а) мають однакову кількість протонів у ядрі, але різну кількість нейтронів; б) мають однакову кількість нейтронів в ядрі, але різну кількість протонів; в) атоми одного й того ж елемента з однаковим зарядом ядра, але з різними масами; г) атоми різних елементів з однаковими масами.	а) мають однакову кількість протонів у ядрі, але різну кількість нейтронів; в) атоми одного й того ж елемента з однаковим зарядом ядра, але з різними масами;
7.	Вкажіть формули речовин – бертолідів: а) $Fe_3O_4$ ; б) $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ; в) $H_2O$ ; г) $SO_2$ .	а) $Fe_3O_4$ ; б) $Al_2O_3 \cdot SiO_2$
8.	Вкажіть формули речовин – дальтонідів: а) $CO_2$ ; б) $NaCl$ ; в) $H_2O$ ; г) $SiC$ .	а) $CO_2$ ; в) $H_2O$
9.	Виберіть твердження, що характеризує атом. а) субатомна частинка, яка входить до складу молекули; б) електронейтральна система, що складається з ядра і електронної оболонки; в) найменша частинка елемента, яка ніколи не руйнується при хімічних реакціях; г) матеріальна частинка, що складається з протонів і нейтронів.	б) електронейтральна система, що складається з ядра і електронної оболонки; в) найменша частинка елемента, яка ніколи не руйнується при хімічних реакціях
10.	Вкажіть тип хімічної реакції за наведеним для неї рівнянням: $2N_2O_5 (г) \rightarrow 4NO_2 (г) + O_2$ . а) розкладу; б) окисно-відновна; в) без зміни ступенів окиснення; г) гетерогенна.	а) розкладу; б) окисно-відновна
11.	Вкажіть тип хімічної реакції за наведеним для неї рівнянням: $C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3, ThO_2} C_2H_4 + H_2O$ . а) розкладу; б) заміщення; в) каталітична; г) гетерогенна.	а) розкладу; в) каталітична
12.	Вкажіть тип хімічної реакції за наведеним для неї рівнянням: $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ ? а) заміщення; б) окисно-відновна; в) без зміни ступенів окиснення; г) гетерогенна.	а) заміщення; б) окисно-відновна; г) гетерогенна
13.	Виберіть рівняння гетерогенної реакції: а) $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ ; б) $Zn + S \rightarrow ZnS$ ; в) $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$ ; г) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ .	б) $Zn + S \rightarrow ZnS$ ; г) $C + O_2 \rightarrow CO_2$
14.	Виберіть рівняння реакції заміщення: а) $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ ; б) $CuCl_2 + Fe \rightarrow Cu + FeCl_2$ ; в) $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$ ; г) $CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$ .	а) $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ ; б) $CuCl_2 + Fe \rightarrow Cu + FeCl_2$
15.	Виберіть явище, яке можна вважати ознакою хімічної реакції:	а) тепловий ефект; б) утворення осаду;

	а) тепловий ефект; б) утворення осаду; в) ділення ядер; г) зміна кольору розчину.	г) зміна кольору розчину.
16.	Вкажіть тип хімічної реакції за наведеним для неї рівнянням: $2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \leftrightarrow 4\text{HCl}_{(\text{p})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ . а) електрохімічна; б) гетерогенна; в) окисно-відновна; г) гомогенна.	б) гетерогенна; в) окисно-відновна
17.	Вкажіть тип хімічної реакції за наведеним для неї рівнянням: $2\text{Al} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$ . а) окисно-відновна; б) гетерогенна; в) сполучення; г) гомогенна.	а) окисно-відновна; б) гетерогенна
18.	Вкажіть тип хімічної реакції за наведеним для неї рівнянням: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ , $\Delta H > 0$ а) гомогенна; б) гетерогенна; в) екзотермічна; г) ендотермічна.	а) гомогенна; г) ендотермічна
19.	Вкажіть тип хімічної реакції за наведеним для неї рівнянням: $2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \leftrightarrow 4\text{HCl}_{(\text{p})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ ? а) сполучення; б) гетерогенна; в) гомогенна; г) окисно-відновна.	б) гетерогенна; г) окисно-відновна
20.	Вкажіть рівняння реакції сполучення: а) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ; б) $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ ; в) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ ; г) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .	а) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ; в) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$

### 1.6.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ

1. Встановіть відповідність між терміном та його характеристикою:

Шифр	Термін	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	Алотропи	1	Різновиди атомів одного елемента з різними атомними масами	А – 2
Б	Атоми	2	Різновиди простих речовин, утворених атомами одного елемента	Б – 4
В	Ізотопи	3	Різновиди атомів різних елементів з однаковими атомними масами	В – 1
Г	Ізобари	4	Найменші частинки одного елемента, які зберігають його властивості	Г – 3

2. Встановіть відповідність між формулою речовини та її молярною масою (г/моль):

Шифр	Формула речовини	Номер відповіді	Молярна маса	Правильна відповідь
А	$\text{H}_2\text{S}$	1	116 г/моль	А – 3
Б	$\text{NO}_2$	2	142 г/моль	Б – 4
В	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	3	34 г/моль	В – 2

Г	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	4	46 г/моль	Г – 1
---	--------------------------	---	-----------	-------

3. Встановіть відповідність між поняттям та його характеристикою:

Шифр	Поняття	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	Проста речовина	1	Речовина, молекули якої складаються з атомів різних елементів	А – 2
Б	Молекула	2	Речовина, молекули якої складаються з однакових атомів	Б – 3
В	Складна речовина	3	Найменша частинка речовини, яка здатна до самостійного існування і зберігає її хімічні властивості	В – 1
Г	Хімічний елемент	4	Різновид атомів з однаковим зарядом ядра	Г – 4

4. Встановіть відповідність між схемою реакції і загальною сумою коефіцієнтів у її рівнянні:

Шифр	Схема хімічної реакції	Номер відповіді	Сума коефіцієнтів	Правильна відповідь
А	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1	6	А – 2
Б	$\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4$	2	19	Б – 1
В	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$	3	12	В – 4
Г	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	4	8	Г – 3

5. Встановіть відповідність між рівнянням реакції і коефіцієнтом  $z$  перед формулою води  $\text{H}_2\text{O}$ :

Шифр рівняння	Рівняння реакції	Номер відповіді	Коефіцієнт перед формулою $\text{H}_2\text{O}$	Правильна відповідь
А	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + z\text{H}_2\text{O}$	1	2	А – 4
Б	$2\text{Na} + z\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$	2	3	Б – 1
В	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + z\text{H}_2\text{O}$	3	4	В – 3
Г	$\text{P}_2\text{O}_5 + z\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$	4	6	Г – 2

6 Встановіть відповідність між кількістю речовини та кількістю молекул:

Шифр	Кількість речовини, моль	Номер відповіді	Кількість молекул	Правильна відповідь
А	1 моль	1	$3,01 \cdot 10^{23}$	А – 2
Б	0,1 моль	2	$6,02 \cdot 10^{23}$	Б – 3
В	0,2 моль	3	$6,02 \cdot 10^{22}$	В – 4
Г	0,5 моль	4	$12,04 \cdot 10^{22}$	Г – 1

7. Встановіть відповідність між масою та кількістю речовини:

Шифр	Маса речовини, г	Номер відповіді	Кількість речовини, моль	Правильна відповідь
А	196 г H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1,5 моль	А – 4
Б	200 г NaOH	2	1 моль	Б – 3
В	150 г CaCO <sub>3</sub>	3	5 моль	В – 1
Г	98 г H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	2 моль	Г – 2

8. Встановіть відповідність між об'ємом газу (н. у.) та кількістю молекул.

Шифр	Об'єм газу (н. у.)	Номер відповіді	Кількість молекул	Правильна відповідь
А	22,4 л CO <sub>2</sub>	1	$6,02 \cdot 10^{23}$	А – 1
Б	22,4 м <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	2	$3,01 \cdot 10^{23}$	Б – 4
В	11,2 л NH <sub>3</sub>	3	$1,202 \cdot 10^{22}$	В – 2
Г	448 мл O <sub>2</sub>	4	$6,02 \cdot 10^{26}$	Г – 3

9. Встановіть відповідність між кількістю речовини та кількістю молекул:

Шифр	Кількість речовини, моль	Номер відповіді	Кількість молекул	Правильна відповідь
А	0,1 моль	1	$6,02 \cdot 10^{23}$	А – 2
Б	5 моль	2	$6,02 \cdot 10^{22}$	Б – 4
В	1,0 моль	3	$3,01 \cdot 10^{23}$	В – 1
Г	0,5 моль	4	$3,01 \cdot 10^{24}$	Г – 3

10. Встановіть відповідність між об'ємом газу (н. у.) та кількістю речовини:

Шифр	Об'єм газу (н. у.)	Номер відповіді	Кількість речовини, моль	Правильна відповідь
А	22,4 л	1	0,1 моль	А – 2
Б	4,48 л	2	1 моль	Б – 3
В	2,24 л	3	0,2 моль	В – 1
Г	5,6 л	4	0,25 моль	Г – 4

11. Встановіть відповідність між об'ємом газу (н. у.) та кількістю молекул:

Шифр	Об'єм газу (н. у.)	Номер відповіді	Кількість молекул	Правильна відповідь
А	22,4 л	1	$1,204 \cdot 10^{23}$	А – 2
Б	4,48 л	2	$6,02 \cdot 10^{23}$	Б – 1
В	2,24 л	3	$1,505 \cdot 10^{23}$	В – 4
Г	5,6 л	4	$6,02 \cdot 10^{22}$	Г – 3

12. Встановіть відповідність між формулою газу та його відносною густиною за воднем H<sub>2</sub>:

Шифр	Формула газу	Номер відповіді	Відносна густина за воднем H <sub>2</sub>	Правильна відповідь
------	--------------	-----------------	--	---------------------



А	H <sub>2</sub> S	1	32	А – 4
Б	NO <sub>2</sub>	2	16	Б – 3
В	O <sub>2</sub>	3	23	В – 2
Г	SO <sub>2</sub>	4	17	Г – 1

13. Встановіть відповідність між сталою величиною та її значенням:

Шифр	Стала величина	Номер відповіді	Значення сталої	Правильна відповідь
А	N <sub>A</sub>	1	8,314 Дж/моль·К	А – 2
Б	1 а.о.м.	2	6,02 · 10 <sup>23</sup> моль <sup>-1</sup>	Б – 3
В	V <sub>M</sub>	3	1,66 · 10 <sup>-24</sup> г	В – 4
Г	R	4	22,4 л/моль	Г – 1

14. Встановіть відповідність між рівнянням реакції и співвідношенням об'ємів газів, які вступили у реакцію:

Шифр	Рівняння реакції	Номер відповіді	Співвідношення об'ємів газів	Правильна відповідь
А	3H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> → 2NH <sub>3</sub>	1	10 : 10	А – 2
Б	H <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub> → 2HCl	2	15 : 5	Б – 1
В	2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → 2H <sub>2</sub> O	3	15 : 60	В – 4
Г	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> + 4O <sub>2</sub> → 3CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	4	20 : 10	Г – 3

15. Встановіть відповідність між формулою и фізичною величиною, яка визначається цією формулою:

Шифр	Формула	Номер відповіді	Фізична величина	Правильна відповідь
А	$v = \frac{m}{M}$	1	Об'єм газу	А – 2
Б	N = v · N <sub>A</sub>	2	Кількість речовини	Б – 4
В	V = v · V <sub>M</sub>	3	Відносна густина	В – 1
Г	D <sub>2</sub> (1) = M <sub>газа1</sub> /M <sub>газа2</sub>	4	Кількість молекул	Г – 3

16. Встановіть відповідність між зразком та кількістю речовини у ньому:

Шифр	Зразок	Номер відповіді	Кількість речовини, моль	Правильна відповідь
А	7,5г мурашиного альдегіду НСНО	1	0,25	А – 1
Б	3,36л (н. у.) пропану C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2	0,10	Б – 4
В	3,8г фтору F <sub>2</sub>	3	0,50	В – 2
Г	3,01 · 10 <sup>23</sup> молекул	4	0,15	Г – 3

	вуглекислого газу CO <sub>2</sub>			
--	-----------------------------------	--	--	--

17. Встановіть відповідність між формулою сполуки та його еквівалентом:

Шифр	Формула сполуки	Номер відповіді	Еквівалент, моль	Правильна відповідь
А	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1/6	А – 2
Б	Fe(OH) <sub>3</sub>	2	1/2	Б – 4
В	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1	В – 1
Г	NH <sub>4</sub> OH	4	1/3	Г – 3

18. Встановіть відповідність між фізичною величиною та її характеристикою:

Шифр	Фізична величина	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	Атомна одиниця маси	1	Відношення маси речовини до кількості речовини, яка відповідна до цієї маси	А – 4
Б	Молярна маса	2	Кількість речовини, що здатна певним чином взаємодіяти з 1 моль атомів Гідрогену Н	Б – 1
В	Еквівалент	3	Кількість речовини, яка містить $6,02 \cdot 10^{23}$ структурних частинок речовини	В – 2
Г	Моль	4	1/12 маси атома ізотопу <sup>12</sup> C	Г – 3

19. Встановіть відповідність між типом реакції та її характеристикою

Шифр	Тип реакції	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	Розкладу	1	З декількох речовин утворюється одна речовина	А – 4
Б	Сполучення	2	Проста речовина заміщує складову частину у складі складної речовини	Б – 1
В	Заміщення	3	Складні речовини обмінюються своїми складовими частинами	В – 2
Г	Обміну	4	З однієї складної речовини утворюється декілька речовин	Г – 3

20. Встановіть відповідність між типом реакції та її рівнянням.

Шифр	Тип реакції	Номер відповіді	Рівняння реакції	Правильна відповідь
------	-------------	-----------------	------------------	---------------------

А	Каталітична	1	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$	А – 3
Б	Заміщення	2	$\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{газ})$	Б – 1
В	Гомогенна	3	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	В – 4
Г	Без зміни ступенів окиснення	4	$2\text{NO}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{газ})$	Г – 2

22. Встановіть відповідність між типом реакції та її рівнянням.

Шифр типа	Тип реакції	Номер відповіді	Рівняння реакції	Правильна відповідь
А	Сполучення	1	$2\text{NO}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) \leftrightarrow 2\text{NOCl}(\text{r})$	А – 1
Б	Розкладу	2	$\text{PCl}_5(\text{r}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r})$	Б – 2
В	Заміщення	3	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaCrO}_4\downarrow + 2\text{KCl}$	В – 4
Г	Обміну	4	$\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$	Г – 3

23. Встановіть відповідність між типом реакції та її характеристикою.

Шифр	Тип реакції	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	Оборотна	1	Перебіг реакції можливий тільки в одному напрямі	А – 3
Б	Необоротна	2	Реакція супроводжується виділенням теплоти	Б – 1
В	Екзотермічна	3	Перебіг реакції можливий в прямому і зворотному напрямках	В – 2
Г	Ендотермічна	4	Реакція супроводжується поглинанням теплоти	Г – 4

### 1.6.4 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ

У завданнях розташуйте певні дії ( поняття, формули, характеристики) у правильній послідовності і оберіть відповідь, у якій наведена ця послідовність.

№	Завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Розташуйте кислоти $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; $\text{HNO}_3$ у порядку зростання молярних мас. а) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{HNO}_3$ ; б) $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; в) $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$ .	в) $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$
2.	Розташуйте сполуки в порядку зменшення кількості атомів Оксигену в 1 моль речовини: $\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{N}_2\text{O}$ . а) $\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{N}_2\text{O}$ ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{O}_3$ , $\text{N}_2\text{O}$ ; в) $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{O}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) б) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .	б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{O}_3$ , $\text{N}_2\text{O}$
4.	Розташуйте сполуки у порядку зростання молярних мас: $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}_3$ , $\text{SO}_3$ . а) $\text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{SO}_3$ , $\text{N}_2\text{O}_3$ ; б) $\text{N}_2\text{O}_3$ , $\text{SO}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{SiO}_2$ ;	г) $\text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{N}_2\text{O}_3$ , $\text{SO}_3$

	в) $\text{SO}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}_3$ ; г) $\text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{N}_2\text{O}_3$ , $\text{SO}_3$ .	
5.	Розташуйте наведені для азоту $\text{N}_2$ величини у такій послідовності: <i>кількість речовини (моль) <math>\rightarrow</math> маса (г) <math>\rightarrow</math> кількість атомів <math>\rightarrow</math> кількість молекул <math>\rightarrow</math> об'єм (н.у., л).</i> а) $44,8 \rightarrow 1,204 \cdot 10^{24} \rightarrow 2 \rightarrow 56 \rightarrow 2,408 \cdot 10^{24}$ ; б) $2 \rightarrow 56 \rightarrow 1,204 \cdot 10^{24} \rightarrow 2,408 \cdot 10^{24} \rightarrow 44,8$ ; в) $2 \rightarrow 56 \rightarrow 2,408 \cdot 10^{24} \rightarrow 1,204 \cdot 10^{24} \rightarrow 44,8$ ; г) $56 \rightarrow 2 \rightarrow 2,408 \cdot 10^{24} \rightarrow 44,8 \rightarrow 1,204 \cdot 10^{24}$ .	в) $2 \text{ моль} \rightarrow 56 \text{ г} \rightarrow 2,408 \cdot 10^{24} \text{ молекул} \rightarrow 1,204 \cdot 10^{24} \text{ атомів} \rightarrow 44,8 \text{ л}$
6.	Розташуйте наведені для амоніаку $\text{NH}_3$ величини у такій послідовності: <i>маса (г) <math>\rightarrow</math> кількість речовини (моль) <math>\rightarrow</math> об'єм (н.у., л) <math>\rightarrow</math> кількість молекул <math>\rightarrow</math> кількість атомів.</i> а) $1,7 \rightarrow 0,1 \rightarrow 2,24 \rightarrow 6,02 \cdot 10^{22} \rightarrow 2,408 \cdot 10^{23}$ ; б) $6,02 \cdot 10^{22} \rightarrow 1,7 \rightarrow 0,1 \rightarrow 2,24 \rightarrow 2,408 \cdot 10^{23}$ ; в) $1,7 \rightarrow 0,1 \rightarrow 2,24 \rightarrow 2,408 \cdot 10^{23} \rightarrow 6,02 \cdot 10^{22}$ ; г) $2,24 \rightarrow 1,7 \rightarrow 6,02 \cdot 10^{22} \rightarrow 0,1 \rightarrow 2,408 \cdot 10^{23}$ .	а) $1,7 \text{ г} \rightarrow 0,1 \text{ моль} \rightarrow 2,24 \text{ л} \rightarrow 6,02 \cdot 10^{22} \text{ молекул} \rightarrow 2,408 \cdot 10^{23} \text{ атомів}$
7.	Розташуйте наведені для сірчастого газу $\text{SO}_2$ величини у такій послідовності: <i>кількість речовини (моль) <math>\rightarrow</math> кількість молекул <math>\rightarrow</math> кількість атомів <math>\rightarrow</math> маса (г) <math>\rightarrow</math> об'єм (н.у., л).</i> а) $3,01 \cdot 10^{23} \rightarrow 9,03 \cdot 10^{23} \rightarrow 0,5 \rightarrow 32 \rightarrow 11,2$ ; б) $11,2 \rightarrow 0,5 \rightarrow 9,03 \cdot 10^{23} \rightarrow 3,01 \cdot 10^{23} \rightarrow 32$ ; в) $9,03 \cdot 10^{23} \rightarrow 32 \rightarrow 0,5 \rightarrow 3,01 \cdot 10^{23} \rightarrow 11,2$ ; г) $0,5 \rightarrow 3,01 \cdot 10^{23} \rightarrow 9,03 \cdot 10^{23} \rightarrow 32 \rightarrow 11,2$ .	г) $0,5 \text{ моль} \rightarrow 3,01 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \rightarrow 9,03 \cdot 10^{23} \text{ атомів} \rightarrow 32 \text{ г} \rightarrow 11,2 \text{ л}$
8.	Розташуйте формули речовин у порядку зростання еквіваленту Нітрогену у сполуках: $\text{N}_2\text{O}_4$ , $\text{NO}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2\text{O}_5$ . а) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}$ ; б) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ ; в) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NH}_3$ ; г) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ .	б) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$
9.	Розташуйте речовини, формули яких у рівняннях реакцій підкреслені, у порядку зменшення їх еквівалентів. 1) $\underline{\text{P}_2\text{O}_5} + 4\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; 2) $\underline{\text{Al}(\text{OH})_3} + 3\text{HNO}_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; 3) $\underline{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} + 2\text{NaOH} = 2\text{AlOHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 4) $\underline{\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]} + 6\text{HNO}_3 = 3\text{KNO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . а) $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$ ; б) $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$ ; в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ; г) $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ .	в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$

## **РОЗДІЛ 2 БУДОВА АТОМА**

- 1 Передумови створення сучасної моделі атома
- 2 Квантова теорія будови атома
- 3 Атомні орбіталі
- 4 Послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів
  - 4.1 Принцип Паулі
  - 4.2 Принцип мінімуму енергії
  - 4.3 Правило Гунда
- 5 Приклади розв'язання задач
- 6 Висновки
- 7 Тестовий контроль з теми «Будова атома»

### **2.1 ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ СУЧАСНОЇ МОДЕЛІ АТОМА**

Відкриття елементарних частинок, з яких складається атом, дослідження структури атомів, а потім і молекул – одна з найцікавіших і визначних сторінок в історії науки. Знання електронної і ядерної будови атомів дозволило систематизувати хімічні чинники, що спростило розуміння і вивчення законів хімії.

Слово *атом* в буквальному перекладі означає «неподільний». Вперше цим терміном скористався давньогрецький вчений Демокрит (300 р. до н.е.), який вважав атоми найдрібнішими матеріальними частинками, що не піддаються зовнішній дії та ніколи не змінюються. Такі метафізичні уявлення щодо структури атома панували в хімії до кінця XIX ст., коли завдяки великій кількості видатних відкриттів стало зрозуміло, що атом – це надзвичайно складна система.

Серед важливіших досліджень необхідно згадати досліди Фарадея (XIX в.) по вивченню процесів, які відбуваються при пропусканні електричного струму через рідини, відкриття Круксом невидимого катодного випромінювання у вакуумі, що викликає флюоресценцію (світіння) скла навколо анода (рис. 2.1), а також вивчення фотоефекту – явища, яке виникає при

випромінюванні електронів у результаті прожарювання чи ультрафіолетового опромінювання металів.

Проведені експерименти нашоухнули на думку про існування електрики у вигляді поодиноких зарядів. На базі цих досліджень Крукс (1880 р.) висловив гіпотезу про негативно заряджені частинки, які Томсона запропонував назвати електронами (1897 г.).

**Електрон** – це елементарна частинка, що має найменший з існуючих у природі негативних електричних зарядів (величиною  $1,60 \cdot 10^{-19}$  Кл) і масу  $9,1095 \cdot 10^{-28}$  г, яка приблизно у 1840 разів менша за масу атома Гідрогену.

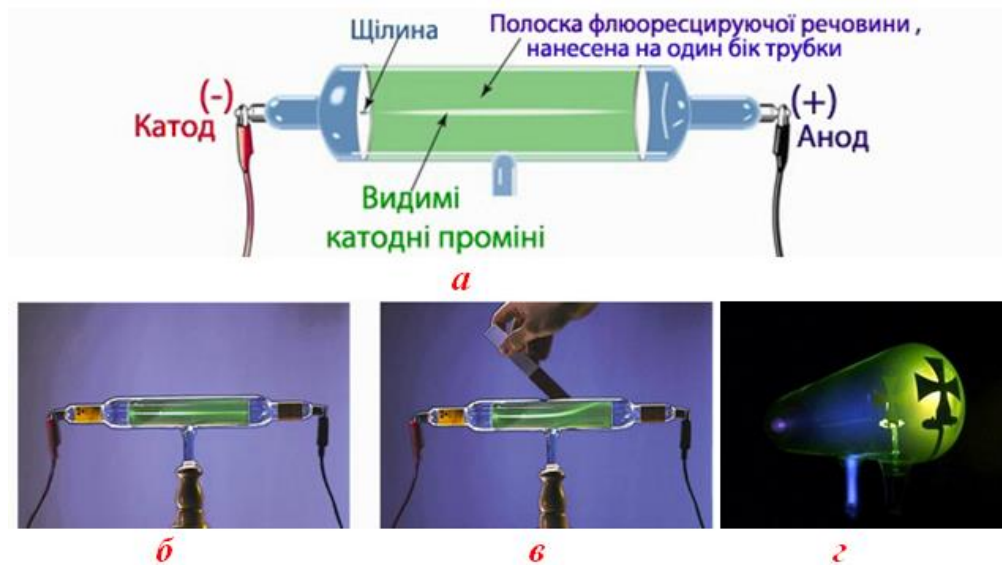


Рис. 2.1 – Катодне випромінювання при електричних розрядах у газах при низьких тисках ( $10^{-4}$  атм  $\sim 10$  Па): а) схема приладу з трубкою Крукса; б) світіння катодних промінів; в) відхилення катодних промінів у магнітному полі; г) дослід Крукса по флюоресценції скла навколо анода: якщо на кінець трубки напроти катода (негативного електрода) нанести шар флюоресцируючої речовини, а всередині трубки помістити перешкоду (хрест), тоді за рахунок катодних промінів на кінці трубки Крукса виникає тінь, що повторює форму перешкоди

Пізніше Рентген (1895 р.), вивчаючи катодне випромінювання, знайшов ще один вид випромінювання – X-промені (або *рентгенівські промені*), які мають велику проникну здатність і спричиняють флюоресценцію різних речовин (рис.2.2).





Рис. 2.2 – Одна з перших рентгенограм – фотографія руки, зроблена Рентгеном

Ще однією важливою подією стало відкриття Беккерелем явища *радіоактивності* та досліди Кюрі і Склодовскої-Кюрі, які встановили, що солі Урану і Торію випромінюють особливі промені, які викликають почорніння фотопластинок. Наслідком їх роботи було відкриття двох нових елементів – Полонію та Радію (рис.2.3).

**Радіоактивність** – це здатність атомів деяких елементів самочинно випромінювати невидиме для ока проміння, що спричиняє почорніння фотопластинок, проходить через речовини та йонізує повітря.

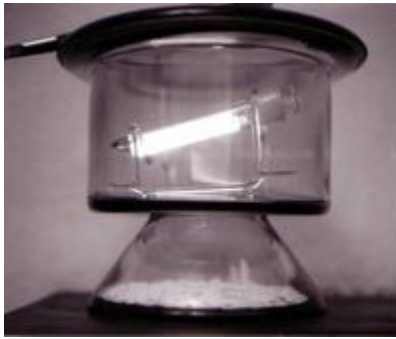


Рис. 2.3 – Зразок солі радій броміду, який самочинно світиться завдяки високій радіоактивності

Експериментальні докази складності природи атома поставили вчених перед необхідністю створити нову теорію – так звану *модель атома*. Найбільш відомі перші моделі будови атома наведені на рис. 2.4–2.7.

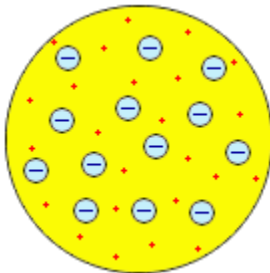


Рис. 2.4 – Модель будови атома У. Томсона-Кельвина (1902 р.): атом – це суцільна позитивно заряджена сфера, в якій розміщуються незначні за розміром (порівняно з атомом) негативно заряджені електрони подібно до родзинок у пудингу. Тому ця модель одержала назву *пудингової моделі*



Рис. 2.5 – Модель будови атома Х. Нагаока (1904 р.), відповідно до якої позитивно заряджене ядро атома порівнюється з планетою Сатурн, а електрони розміщуються навколо ядра як супутники, утворюючи кільця

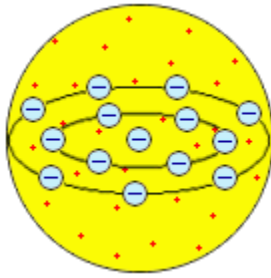


Рис. 2.6 – Модель будови атома Дж. Томсона (1904 р.): електрони всередині позитивно зарядженої кулі розміщуються на одній площині, утворюючи концентричні кільця. Дж. Томсон запропонував спосіб визначення кількості електронів в атомі і припустив, що число електронів збільшується при переході від попереднього елемента до наступного

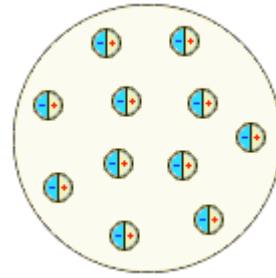


Рис. 2.7 – Модель будови атома Ленарда (1904 р.), згідно до якої атом складається з дрібних нейтральних частинок, що одночасно містять позитивний і негативний заряди

Запропоновані моделі атома були, головним чином, гіпотетичними і якісними, тобто не підтверджувалися суровими математичними викладками. І тільки Резерфорд спирався на точні експериментальні дані та розрахунки (рис.2.8).



Рис. 2.8 – Досліди Резерфорда: а) схема пристрою: у камері, закріпленій на поворотному диску, знаходиться радіоактивний зразок (препарат) Радію, який випромінює  $\alpha$ -частинки (тобто ядра атомів Гелію), що бомбардують тонку золоту фольгу. Альфа-частинки, які пролітають через фольгу зі швидкістю 10000 км/с, відхиляються атомами Ауруму на різні кути і потрапляють на екран, вкритий шаром ZnS, викликаючи сцинтиляції (спалахи). Кількість спалахів реєструється за допомогою мікроскопу. Протягом дослідів зафіксовано більше 100 тис. сцинтиляцій і встановлено, на кут  $180^\circ$  (в протилежному напрямку відносно  $\alpha$ -випромінювання) відхиляється тільки одна частинка з 8 тис. Експеримент підтвердив, що  $\alpha$ -частинки відштовхуються ядром Au відповідно до закону Кулона; б) модель руху  $\alpha$ -частинок поблизу атомів Au

Результатом багаточисленних експериментів стала **планетарна модель будови атома Резерфорда** (1911 р.), яка базується на таких ствердженнях:

- атом – електронейтральна система, що складається з ядра і електронної оболонки (рис.2.9 а);

- у центрі атома міститься позитивно заряджене ядро, радіус якого ( $\sim 10^{-15}$  м) становить мізерну частину радіуса атома ( $\sim 10^{-10}$  м) (рис. 2.9 б);
- увесь позитивний заряд і майже вся маса атома зосереджені в його ядрі;
- навколо ядра обертаються електрони, кількість яких дорівнює позитивному заряду ядра.

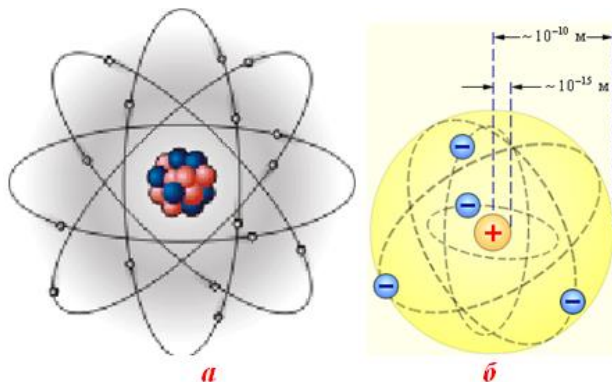


Рис.2.9 – Будова атома за Резерфордом: а) планетарна модель; б) розміри атома і атомного ядра

Досліди Резерфорда дали змогу встановити фундаментальну залежність, нині відому як **закон Мозлі:**

*Заряд ядра атома чисельно дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д.И.Менделєєва.*

Ядерна модель Резерфорда підтверджувалася великою кількістю експериментальних даних і була значним кроком вперед у процесі пізнання будови атома. Проте вона неспроможна була пояснити деякі відомі факти і мала певні недоліки. Головним з них була неможливість аргументувати стійкість атомів. Відповідно до теорії Резерфорда електрон при обертанні навколо ядра, подібно до електричного заряду, що коливається, повинний був би випромінювати електромагнітне випромінювання у вигляді світлових хвиль. Однак при випромінюванні він втрачав би частину своєї енергії, а це порушувало б рівновагу між відцентровою силою, пов'язаною з рухом електрона, і силою електростатичного притягання його до ядра. Для відновлення рівноваги електрон повинний переміщуватися ближче до ядра. Таким чином, електрон, безперервно випромінюючи електромагнітну енергію і рухаючись по спіралі, наближається до ядра. Згодом електрон мусив би «впасти» на ядро, витративши усю енергію, і припинити своє існування. Такий висновок суперечить реальним фактам про те, що атоми є стійкими утвореннями і можуть існувати нескінченно довго.

Другий істотний недолік теорії Резерфорда – неможливість на її основі пояснити походження лінійчатих спектрів, оскільки при безперервному випромінюванні енергії електроном, як впливало з моделі Резерфорда, атомні спектри мали бути суцільними, але у дійсності вони лінійчасті.

Справа в тому, що при пропусканні через скляну чи кварцову призму білого світла (сонячного чи від електричної лампи) на екрані за призмою спостерігається поява кольорової смуги, яка складається з окремих чистих райдужних кольорів (рис. 2.10).

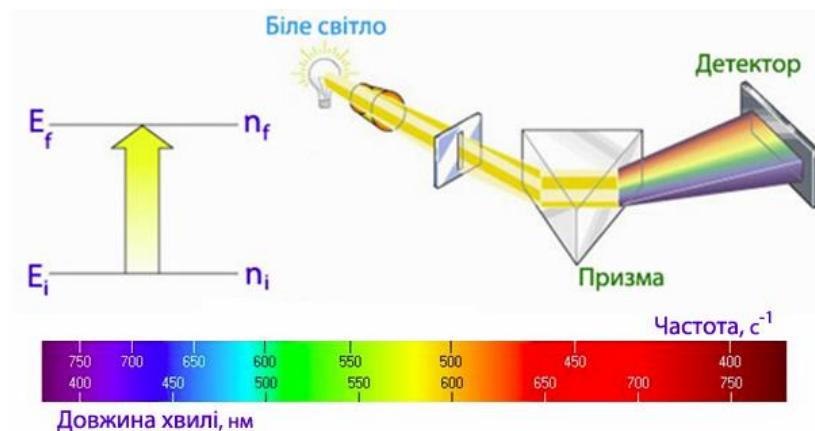


Рис.2.10 – Розкладання білого світла при пропусканні його через спектрометр і одержання суцільного спектра

Набір одержаних кольорів відповідає видимому випромінюванню усіх довжин хвиль і називається суцільним спектром. Однак слід знати, що насправді спектр не обмежується областю видимого випромінювання, яка займає досить вузьку ділянку, а поширюється і за межі її частот – в ультрафіолетову (з більшими частотами) та інфрачервону (з меншими частотами) області спектра (рис.2.11). Розкладання білого світла на монохроматичні промені, кожний з яких має свою частоту, пов'язано і з енергією: наприклад, фіолетові промені, що мають більшу енергію, ніж червоні, інтенсивніше взаємодіють з речовиною призми, тому і відхиляються сильніше.

Отже, суцільність спектра пояснюється тим, що випромінювання розжареного твердого (чи рідкого) тіла складається з електромагнітних хвиль різних частот, які неоднаково переломлюються призмою і попадають на різні ділянки екрану. Сукупність частот електромагнітного випромінювання називається спектром випромінювання. З іншого боку, речовини поглинають випромінювання певних частот, сукупність яких називається спектром поглинання.

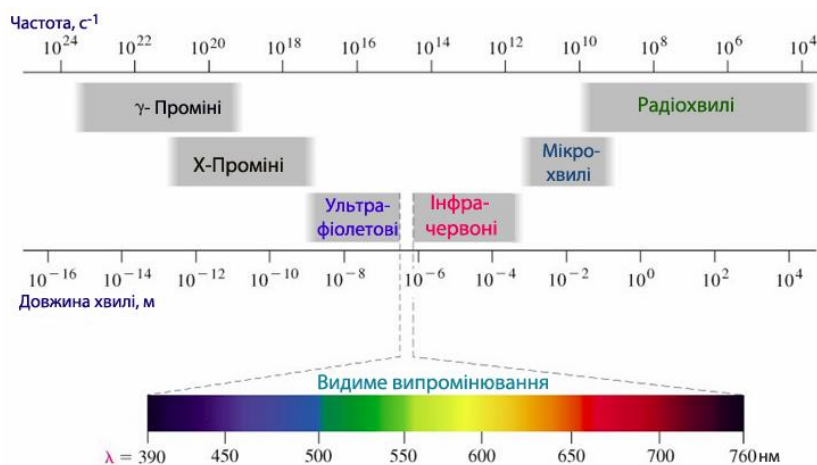


Рис.2.11 – Довжини і частоти хвиль можливих спектрів випромінювання

На відміну від суцільних спектрів, отриманих при розжарюванні твердих чи рідких речовин, спектри, що утворюються при випромінюванні розжареними газами чи парами, завжди лінійчасті, оскільки містять хвилі тільки певної довжини. З цієї причини замість суцільної смуги на екрані виникає ряд окремих кольорових ліній на чорному фоні. Кількість, інтенсивність і

розміщення таких ліній залежать від природи розжареного газу. Кожному хімічному елементу притаманний свій, характерний для нього, спектр. Наприклад, розжарений натрій випромінює світло з довжиною хвилі 590 нм і дає жовте світіння, пари калію утворюють спектр з трьох ліній – двох червоних і однієї фіолетової, пари кальцію – декілька червоних, жовтих і зелених ліній. У водню, якщо помістити його у розрядну трубку і перевести у збуджений стан (рис.2.12 а), забарвлення світіння рожево-червонувате (рис. 2.12 б).

Таким чином, ізольовані атоми у вигляді розрідженого газу чи парів металів дають лінійчастий спектр, що складається з окремих ліній, які розташовуються не хаотично, а певними серіями, причому відстані між лініями у серії зменшуються у міру зменшення довжини хвиль. Спектральні лінії, що виникають при переході електрона на основний енергетичний рівень, називаються резонансними, решта – субординатними.

Найбільш вивченими є спектри водню. Спектр випромінювання  $H_2$  складається з декількох серій, що називаються за іменами науковців, які їх відкрили (рис. 2.13). У кожній серії розташування ліній відповідає певній закономірності. Частоти окремих ліній обчислюються за рівнянням Бальмера

$$\nu = R_{\infty} (1/n_1^2 - 1/n_2^2),$$

де  $R_{\infty}$  – стала Рідберга,  $n_1$  і  $n_2$  – номери рівнів, цілі числа. При  $n_1 = 1$  і  $n_2 = 2, 3, 4, \dots$  формула Бальмера описує серію Лаймана, яка знаходиться в ультрафіолетовій частині; вона утворюється у спектрі випромінювання при переході електрона зі збуджених енергетичних рівнів на перший (або у спектрі поглинання з першого рівня – на більш віддалені). Перехід електрона за умови  $n_1 = 2$  і  $n_2 = 3, 4, 5, \dots$  відповідає серії Бальмера (видима і ближня ультрафіолетова області); перехід при  $n_1 = 3$  і  $n_2 = 4, 5, 6, \dots$  – серія Пашена (інфрачервона область), перехід при  $n_1 = 4$  і  $n_2 = 5, 6, 7, \dots$  – серія Брекета, далі йде серія Пфунда і т.д. При переміщенні у бік високочастотної області спектра інтервали між частотами сусідніх ліній стають все менше і менше, а потім зовсім зливаються, утворюючи безперервний спектр – так званий континуум (рис. 2.13).

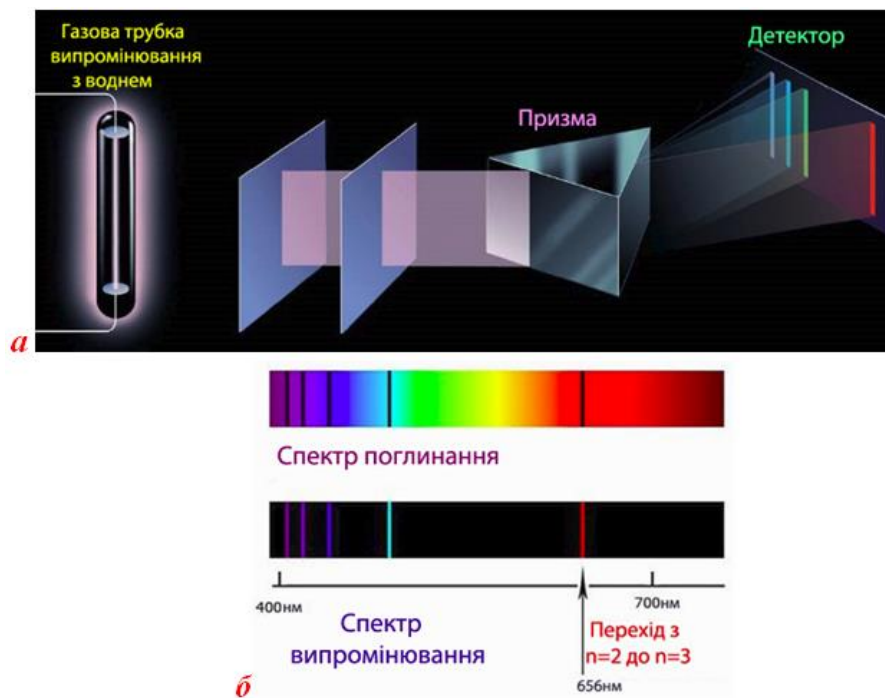


Рис.2.12 – Одержання спектрів випромінювання: а) пристрій для випромінювання з газовою трубкою, наповненою воднем; б) спектр випромінювання водню (для порівняння на рис. наведений і спектр поглинання)

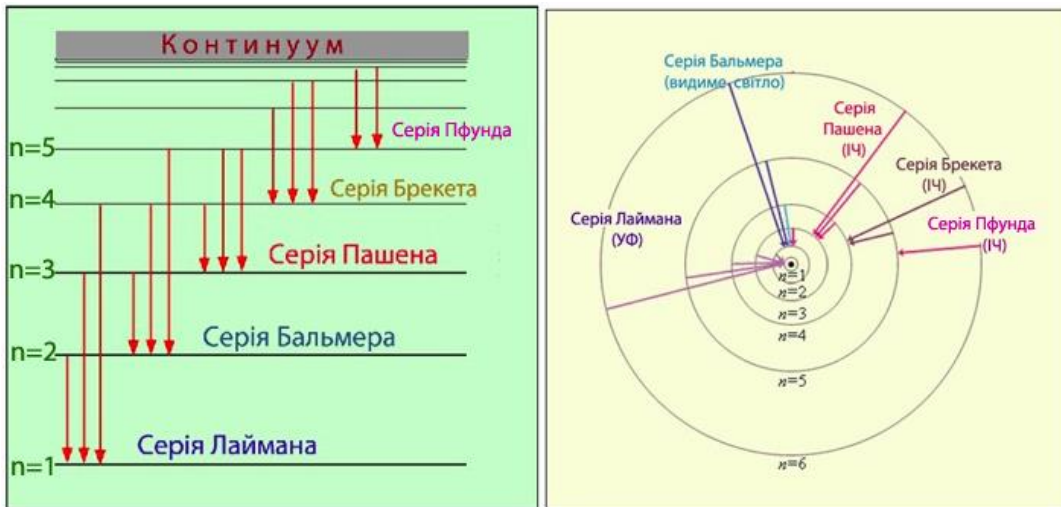


Рис.2.13 – Варіанти графічних зображень спектральних серій водню

На основі моделі Резерфорда, квантової теорії світла, лінійчастої природи спектрів, відкриття дискретних властивостей електрона в атомі (Франк, Герц, 1912 р.) Бор запропонував нову теорію (1913 р.), згідно з якою електрон трактувався як матеріальна частинка, що має певні масу та заряд і рухається виключно по колових стаціонарних траєкторіях – так званих «дозволених орбітах» (рис. 2.14а). Таке припущення впливає у першу чергу з аналізу атомних спектрів – їх лінійчастий характер свідчить про дискретність (переривчастість) значень внутрішньої енергії атома. Атом не спроможний безперервно змінювати свій енергетичний стан, монотонно поглинаючи чи випромінюючи енергію (інакше атомні спектри були б суцільними). Атом, який знаходиться у певному (основному) стані з певний запасом енергії  $E_1$ , при поглинанні нової порції енергії переходить в інший (збуджений) стан  $E_2$ , але через деякий час для повернення свого основного стану він мусить випромінити поглинену раніше енергію. З цим і пов'язане уявлення про «дозволені орбіти».

Основні положення теорії будови атома Бор сформулював у вигляді двох постулатів.

**Перший постулат Бора:**

*Електрон, не випромінюючи і не поглинаючи енергії, обертається навколо ядра тільки на певних колових орбітах, які називаються стаціонарними, або квантовими.*

Радіус стаціонарної орбіти  $r$  і швидкість електрона на ній  $v$  пов'язані квантовим співвідношенням Бора

$$mvr = nh/2\pi, \tag{2.1}$$

де  $m$  – маса електрона;  $n$  – номер орбіти;  $h$  – стала Планка ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с).

Бор встановив, що радіуси орбіт співвідносяться як квадрати невеликих цілих чисел (рис. 2.14):

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2,$$

а швидкості електронів на квантових орбітах – обернено пропорційні номерам орбіт:

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n \sim 1/1 : 1/2 : 1/3 : \dots : 1/n \dots$$



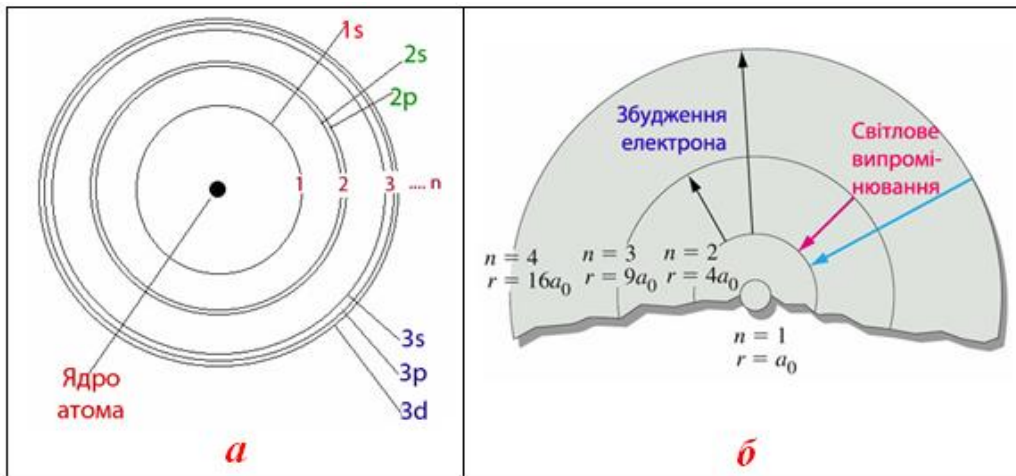


Рис. 2.14 – Ілюстрація до постулатів Бора: а) «дозволені» борівські орбіти, що показують дискретність станів (рівнів енергії) електрона в атомі; б) перехід електрона на більш віддалені орбіти при збудженні – внаслідок поглинання кванта електромагнітного випромінювання; на схемі також показане співвідношення між розрахованими Бором радіусами орбіт: якщо радіус першої позначити через  $a_0$ , то радіус другої дорівнюватиме  $4a_0$ , третьої –  $9a_0$  і т.д.

### **Другий постулат Бора:**

*Електрон може переходити з однієї стаціонарної орбіти на іншу, при цьому поглинається або випромінюється квант електромагнітного випромінювання, енергія якого дорівнює різниці енергії атома в кінцевому і вихідному станах.*

З постулатів Бора випливає, що атоми існують, не змінюючи своєї енергії, тільки в певних стаціонарних станах, які утворюють дискретний ряд енергій  $E_1, E_2, \dots, E_n$ , причому при поглинанні чи випромінюванні енергії атом стрибкоподібно переходить з одного стану в інший.

Енергія електрона, що обертається навколо ядра, залежить від радіуса орбіти. Найменшу енергію електрон має на найближчій до ядра орбіті. Стан, що відповідає найменшому запасу енергії атома, називається основним. Щоб перевести електрон на більш віддалену від ядра орбіту, необхідно подолати його притягання до позитивно зарядженого ядра, що потребує затрати енергії. Цей процес здійснюється завдяки поглинанню кванта енергії. Енергія атома при такому переході збільшується, і він переходить у збуджений стан. Повернення електрона у вихідний стан зумовлює зменшення енергії атома, оскільки вона виділяється у вигляді кванта електромагнітного випромінювання.

Енергія кванта, що випромінюється електроном при переході, дорівнює

$$E = E_2 - E_1, \quad (2.2)$$

де  $E_1$  і  $E_2$  – відповідно енергія електрона в основному стані і на більш віддаленій від ядра орбіті.

Бор встановив залежність, що дає змогу обчислити можливі частоти  $\nu$  випромінювання, яке поглинає або випромінює атом, тобто обчислити спектри атомів:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}. \quad (2.3)$$

Теорія Бора про будову атома Гідрогену була досить наочною і зручною. Вона показала складність будови атома, наявність стаціонарних станів, при яких не відбувається випромінювання, пояснила дискретну природу атомних спектрів як наслідок переходу електронів з однієї орбіти на іншу і обґрунтувала можливість існування невідомих на той час спектральних серій атома водню в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра. І саме



головне – теорія Бора наочно доказала неможливість застосування законів класичної фізики до вивчення будови атома і тим самим дала потужний поштовх до розвитку квантової хімії.

Але поряд із успіхами теорія Бора мала і внутрішні суперечності. Так, з одного боку, за Бором електрон в атомі не підлягає законам класичної фізики, а з іншого – ці закони використовувалися для розрахунку сил, що діють на електрон в атомі.

Теорія Бора обмежувалася поясненням будови атома Гідрогену – одноелектронної системи, у якій діють лише кулонівські сили. Проте вона не могла бути використана для розрахунку багатоелектронних систем, у яких, крім кулонівських сил притягання, діють і електростатичні сили відштовхування між електронами.

Теорія Бора не змогла також висвітлити мультиплетність спектральних ліній та їх різну інтенсивність. Були нез'ясовані й деякі питання, пов'язані з постулатами. Наприклад, перехід електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу відбувається протягом певного часу. При цьому електрон перебуває у проміжному стані між кінцевою і вихідною орбітами, але такий стан забороняється самою теорією Бора.

Однак незважаючи на певні недоліки, теорія Бора стала поворотним етапом у розвитку сучасних уявлень про будову атома.

## 2.2 КВАНТОВА ТЕОРІЯ БУДОВИ АТОМА

Перші моделі показали, що не можна автоматично поширювати закони природи, справедливі для великих тіл – об'єктів макросвіту, на малі об'єкти мікросвіту. Тому й виникла необхідність у розробленні нової фізичної теорії для описання властивостей і поведінки об'єктів мікросвіту. Цією теорією стала квантова, або хвильова механіка, яка ґрунтується на таких принципах:

- квантування енергії Планка;
- подвійності властивостей, або корпускулярно-хвильового дуалізму електрона (рівняння Де Бройля);
- невизначеності Гейзенберга;
- хвильового характеру руху електрона (рівняння Шредінгера).

При вивченні особливостей спектрів Планк (1900 р.) ввів деякі припущення. По-перше, фотон є неподільним і існує у вигляді дискретного утворення. По-друге, променева енергія випромінюється і поглинається не безперервно, а дискретно, тобто невеликими порціями (квантами), енергія яких залежить від частоти  $\nu$  згідно з рівнянням Планка:

$$E = h \cdot \nu. \quad (2.4)$$

Припущення Планка блискуче підтвердилися після відкриття фотоефекту, який доводить, що фотон є носієм корпускулярних властивостей (корпускула – частинка), а його хвильова природа виявляється в явищах дифракції та інтерференції світла. Отже, фотон є одночасно і частинкою, і хвилею, тобто має двоїсті властивості (така ознака мікрооб'єктів називається корпускулярно-хвильовим дуалізмом). Але від звичайної частинки електрон відрізняється неможливістю точно визначити його положення, оскільки неможливо точно визначити положення хвилі, а від хвилі – неможливістю поділитися на частки.

Хвильові властивості фотона виражаються через зв'язок довжини хвилі  $\lambda$  його електромагнітного коливання з частотою  $\nu$  і швидкістю розповсюдження  $c$ :

$$\lambda \cdot \nu = c. \quad (2.5)$$

З рівнянь (2.4) і (2.5) випливає співвідношення, що пов'язує корпускулярну характеристику фотона  $E$  з хвильовою  $\lambda$ :

$$E = h \cdot c / \lambda. \quad (2.6)$$

Однак фотон з енергією  $E$  має й деяку масу  $m$  згідно з рівнянням Ейнштейна (1905 р.):

$$E = m \cdot c^2. \quad (2.7)$$

Із порівняння (2.6) і (2.7) випливає  $m \cdot c^2 = h \cdot c / \lambda$ , звідки

$$\lambda = h / m \cdot c. \quad (2.8)$$

Добуток маси на швидкість називається кількістю руху, або імпульсом і позначається  $p = m \cdot c$ . Тому

$$\lambda = h / p. \quad (2.9)$$

Рівняння (2.8) і (2.9) поєднують як хвильові, так і корпускулярні властивості фотона.

Розвиваючи це положення, Де Бройль (1924 р.) вперше висловив гіпотезу, що корпускулярно-хвильовий дуалізм виявляють не лише фотони, а й електрони, тому для них повинні виконуватися аналогічні співвідношення, які показують, що для електрона з масою  $m$  і швидкістю  $v$  довжина хвилі, яку прийнято називати *хвилею Де Бройля*, дорівнює:

$$\lambda = h / m \cdot v. \quad (2.10)$$

Залежність (2.10) називається *рівнянням Де Бройля* і характеризує *двоїсту, корпускулярно-хвильову природу електрона в атомі*.

Де Бройль припустив, що для електрона характерні властивості електромагнітної хвилі, довжина якої укладається на орбіті ціле число напівразів (точніше – напівхвиль, які одержали назву *хвиля Де Бройля*  $\lambda_B = \frac{1}{2} \lambda$ ), тому Де Бройль співставив електромагнітну хвилю електрона зі стоячою хвилею. Як приклад стоячої хвилі можна розглянути коливання скрипкової струни, закріпленої на обох кінцях, завдяки чому струна здатна коливатися тільки з певними частотами. Коли вона коливається як єдине ціле, то видає основний тон, а при коливаннях з більш короткими довжинами хвиль – обертони (рис.2.15). Коливання, при яких амплітуда на обох зафіксованих кінцях струни не дорівнює нулю, просто неможливі.

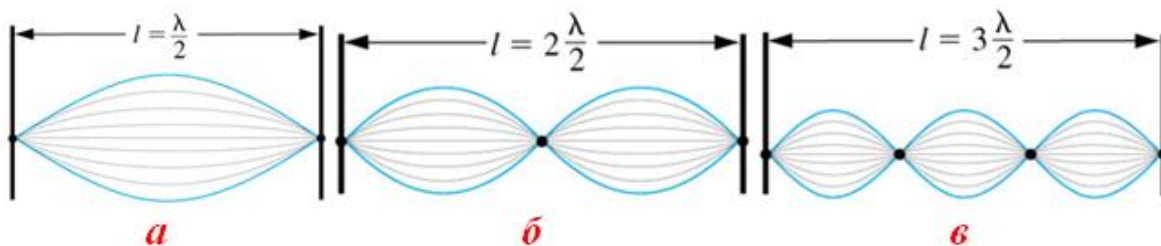


Рис.2.15 – Стояча хвиля, кінці якої закріплені один від одного на відстані  $l$ :  
а) напівхвиля ( $\lambda/2$ ); б) дві напівхвилі ( $2\lambda/2$ ); в) три напівхвилі ( $3\lambda/2$ )

Однак слід знати, що хвилі Де Бройля не матеріальні, тобто не зв'язані з перенесенням речовини або енергії, – вони уявляють собою *хвилі імовірності*. Де Бройль вважав, що руху електрона відповідає деяка хвиля матерії  $\lambda_B$  подібно до того, як руху світлового кванту відповідає хвиля світла. З таких позицій пояснювалися квантові умови постулатів Бору: з геометричних міркувань хвиля, що рухається навколо ядра, може бути тільки стаціонарною хвилею, а довжина хвилі  $\lambda_B$  повинна бути кратною цілому числу напівхвиль (рис. 2.16).

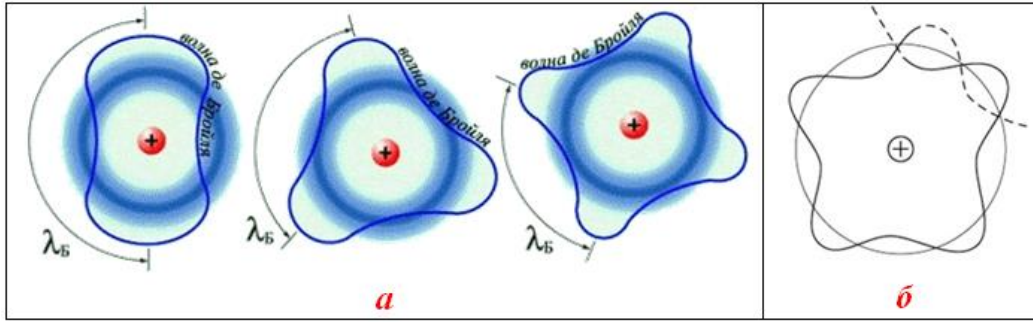


Рис. 2.16 – Хвилі Де Бройля: а) для електрона з номерами орбіт  $n = 2, 3$  і  $4$  за умови кількості напівхвиль відповідно  $2\lambda/2$ ,  $3\lambda/2$  і  $4\lambda/2$ ; б) якщо довжина орбіти не дорівнює цілому числу напівхвиль, тоді електрон покидає межі атома

Згідно з гіпотезою Де Бройля корпускулярно-хвильовий дуалізм (двоїста природа) електрона доводиться наявністю одночасно як властивостей частинки (корпускули), що має деяку масу  $m$  і швидкість  $v$ , так і властивостями хвилі з певною довжиною хвилі  $\lambda$  та частотою коливань  $\nu$ . Хвильові властивості електрона експериментально підтвердилися у досліджах по їх розсіюванні та дифракції (1927 р.), а в теперішній час вони широко застосовуються у наукових методах при дослідженні будови речовини, наприклад, в електроннографії.

Порівняння хвильових ( $\lambda$ ) і корпускулярних ( $m$ ) властивостей електрона

$$\lambda : m = 0,332 \cdot 10^{-9} \cdot 9,1095 \cdot 10^{-31} \sim 3,7 \cdot 10^{20}$$

свідчить про значну ( $\sim 20$  порядків) перевагу хвильових властивостей електрона над корпускулярними. На цьому базується **принцип невизначеності Гейзенберга** (1927 р.):

*неможливо однозначно і точно встановити швидкість електрона і його координати.*

Математичний вираз принципу невизначеності має вигляд

$$\Delta x \Delta p \geq h/2\pi, \quad \text{або} \quad \Delta x \Delta v \geq h/2\pi m, \quad (2.11)$$

$$\Delta x \Delta p \geq h/2\pi, \quad \text{або} \quad \Delta x \Delta v \geq h/2\pi m, \quad (2.11)$$

де  $\Delta x$ ,  $\Delta p$ ,  $\Delta v$  – відповідно невизначеності в координаті, імпульсі та швидкості електрона.

Із (2.11) випливає: *чим точніше визначена координата електрона (тобто чим менша похибка у визначенні координати  $\Delta x$ ), тим менш визначеною стає величина імпульсу (тобто похибка у визначенні імпульсу прямує до нескінченності) і навпаки: чим точніше визначений імпульс (швидкість), тим більш невизначене місцезнаходження електрона.* Так, якщо при радіусі атома приблизно  $10^{-10}$  м положення електрона визначено з точністю усього до  $10^{-12}$  м, то невизначеність у швидкості складатиме  $58000000$  м/с (при швидкості електрона  $2,187 \cdot 10^6$  м/с).

Отже, квантова механіка відмовилася від уточнення місцезнаходження електрона, а замінила класичне поняття точних координат поняттям статистичної імовірності його знаходження у даному елементі об'єму  $dV$  навколо ядра.

Оскільки положення електрона в атомі невизначене, можна говорити лише про імовірність його перебування у тій чи іншій точці атомного простору, яку визначають за допомогою **хвильового рівняння Шредінгера** (1925р.), що пов'язує потенціальну  $U$  і повну  $E$  енергії електрона з **хвильовою функцією** «пси»  $\psi$ , яка деякою мірою аналогічна амплітуді тримірному хвильовому процесу. Для одноелектронного атома водню рівняння Шредінгера має вигляд

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

Як відправний аргумент для складання хвильового рівняння Шредінгер використав відоме диференціальне рівняння другого порядку, що описує розповсюдження хвилі уздовж координати  $x$ :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2}, \quad (2.12)$$

де  $A$  – амплітуда хвилі,  $C$  – швидкість її розповсюдження,  $\nu$  і  $t$  – відповідно частота і час переміщення хвилі.

Однак атом є тримірною замкнутою системою, отже, рух електрона в ньому подібний до стоячої хвилі. На відміну від механічних хвиль, які розповсюджуються безмежно й постійною довжиною хвилі та амплітудою, яка монотонно зменшується, стоячі хвилі утворюються в обмежених коливальних системах, не переміщуються у просторі і можуть мати тільки певні значення довжини хвилі. Виходячи з цього, Шредінгер виключив з рівняння (2.12) швидкість і час, але ввів тримірний аналог амплітуди  $A$  – хвильову функцію  $\psi$  у координатах  $x, y, z$ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 \psi}{\lambda^2} = 0. \quad (2.13)$$

Підстановка в одержане рівняння (2.13) довжини хвилі з рівняння Де Бройля (2.10) дає

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{m^2 v^2}{h^2} \psi = 0. \quad (2.14)$$

Щоб виключити з (2.14) швидкість, необхідно урахувати, що повна енергія системи  $E$  визначається сумою потенціальної  $U$  та кінетичної ( $mv^2/2$ ) енергій:

$$E = U + (mv^2/2),$$

Звідки визначається квадрат швидкості руху  $v^2$  електрона

$$v^2 = 2(E - U)/m,$$

підставивши який у (2.14) одержуємо **рівняння Шредінгера**:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0. \quad (2.15)$$

Допустимими розв'язками рівняння Шредінгера є функції  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ , кожній з яких відповідає своє значення енергії  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ . Хвильова функція не має строгого фізичного змісту, вона лише сподобляється тримірній амплітуді коливання, але не ідентична їй. *Однак фізичний зміст має добуток  $\psi^2 dV$ , який характеризує імовірність локалізації електрона в елементарному об'єм навколоядерного простору  $dV = dx dy dz$ .*

На хвильову функцію накладаються **граничні умови**, або **вимоги регулярності** – обмеження, що окреслюють область існування функції. Відповідно до граничних умов  $\psi$  повинна бути:

- *безперечною*, оскільки стан квантової системи змінюється безперечно;
- *кінцевою*, тобто вона не повинна перетворюватися у  $\infty$  ні при яких значеннях аргументу;
- *однозначно*, оскільки функція  $\psi$ , що є аналогією амплітуди імовірності, повинна мати єдине значення у будь якій точці простору;
- *граничною*, тобто перетворюватися у нуль при нескінченно великому віддаленні від ядра;
- *нормованою* – це означає, що сумарна імовірність знаходження електрона в навколоядерному просторі повинна дорівнювати одиниці; математично умову нормування записують так:  $\int \psi^2 dV = 1$ .

Подібно до амплітуди будь-якого іншого процесу хвильова функція може набувати як додатних, так і від'ємних значень. Однак величина  $\psi^2$  завжди додатна. При цьому вона має

надзвичайну властивість: чим більше значення  $\psi^2$  в якійсь точці простору, тим вища імовірність того, що електрон виявить там свою дію, тобто його існування може бути відкритим у фізичному процесі.

*Хвильова функція  $\psi$ , що є розв'язком рівняння Шредінгера, називається орбіталлю.*

Отже, орбіталь – це математичне поняття, але часто користуються й спрощеним тлумаченням:

**Орбіталь** – це простір навколо ядра, в якому найімовірніше перебування електрона.

Поряд з поняттям орбіталь в квантовій механіці застосовується уявлення про **електронну хмару** – модель стану електрона в атомі, густина відповідних ділянок якої пропорційна імовірності перебування там електрона. Тобто максимальна густина електронної хмари пропорційна квадрату хвильової функції  $\psi^2$ . Одна з можливих форм електронної хмари показана на рис. 2.17. Очевидно, чим міцніший зв'язок електрона з ядром, тим електронна хмара менша за розміром і компактніша за розподіленням енергії.

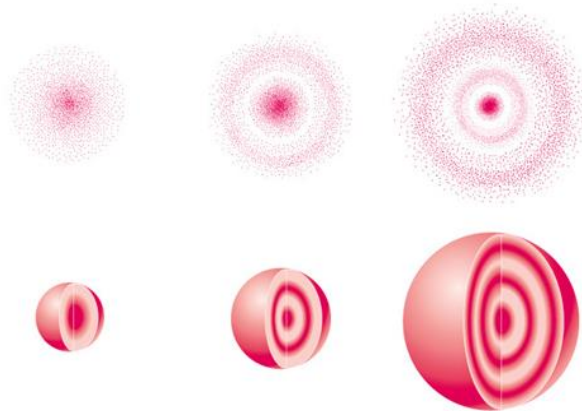


Рисунок 2.17 – Моделі електронних хмар для  $n = 1, 2$  і  $3$

## 2.3 АТОМНІ ОРБІТАЛІ

Згідно з квантово-механічною теорією атомну орбіталь і стан електрона в атомі можна однозначно описати за допомогою набору чотирьох квантових чисел – енергетичних характеристик стану електрона в атомі. Три з них ( $n$  – головне,  $l$  – орбітальне,  $m$  – магнітне) безпосередньо впливають з рівняння Шредінгера, яке описує електрон як хвилю у трьох координатах. Тому для повної характеристики енергетичного стану електрона в атомі потрібні три цілих числа. А четверте квантове число ( $s$  – спінове) характеризує деякі особливі магнітні властивості електрона.

**Головне квантове число  $n$ .** Згідно з умовами квантування електрон в атомі може перебувати лише у визначених квантових станах, які відповідають певним значенням його енергії зв'язку з ядром. Перехід електрона з одного квантового стану в інший пов'язаний з стрибкоподібною зміною енергії. Отже, основною характеристикою електрона, який обертається навколо ядра, є його енергія.

*Головне квантове число  $n$  визначає загальну енергію електрона в певному квантовому стані і характеризує радіус квантового рівня, тобто середню відстань від ядра до ділянки підвищеної електронної густини.*

Для атома в нормальному (основному) стані головне квантове число  $n$  набуває усіх цілочислових значень від 1 до 7. Для атома у збудженому стані  $n$  може набувати значення від 1 до нескінченності.

Стан електрона, який характеризується певним значенням головного квантового числа, називається **енергетичним рівнем** електрона в атомі. Для позначення енергетичних рівнів, що відповідають різним значенням  $n$ , інколи використовують латинські літери (табл. 2.1). Зрозуміло, що значення головного квантового числа  $n=1$  відповідає першому, найближчому до ядра, енергетичному рівню,  $n=2$  – другому, значення  $n=\infty$  вказує на повне видалення електрона з атома.

Таблиця 2.1 – Позначення енергетичних рівнів у атомі

<b>Головне квантове число <math>n</math></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>Позначення енергетичного рівня</b>	К	L	M	N	O	P	Q

Найменшу енергію електрон має при  $n=1$ ; із зростанням  $n$  енергія електрона збільшується. При  $n = \infty$  припускають, що електрону надано енергію, достатню для його повного відділення від ядра (йонізація атома).

Головне квантове число визначає й розміри електронної хмари. Квантові переходи електрона в атомі відповідають стрибкоподібній зміні середнього розміру електронної хмари: зменшення енергії зв'язку електрона з ядром викликає збільшення об'єму хмари і навпаки.

**Орбітальне квантове число  $l$ .** Електрони, які перебувають на одному й тому самому енергетичному рівні, можуть відрізнитися один від одного за енергією зв'язку з ядром, тому що вони екрануються від ядра тими електронами, які розміщуються найближче від ядра. Отже, основні енергетичні рівні складаються з деякого числа енергетичних підрівнів.

*Орбітальне (азимутальне, побічне) квантове число  $l$  характеризує енергію електрона на енергетичному підрівні і визначає форму електронної хмари.*

Орбітальне квантове число може набувати  $n$  цілочислових значень від 0 до  $(n-1)$ . Кожному значенню  $l$  відповідає певний підрівень, який позначається латинською буквою s, p, d, f тощо (табл. 2.2). Символ s походить від слова *sharp* (різкий), p – від *principal* (головний), d – від *diffuse* (дифузний), f – від *fundamental* (фундаментальний).

Таблиця 2.2 – Позначення енергетичних підрівнів

<b>Орбітальне (побічне)</b>						
-----------------------------	--	--	--	--	--	--



<b>квантове число <math>l</math></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Позначення енергетичного підрівня</b>	s	p	d	f	g	h

Для певного значення головного квантового числа  $n$  орбітальне квантове число  $l$  може мати  $n$  значень, тобто кількість підрівнів на будь-якому енергетичному рівні дорівнює номеру цього рівня. Наприклад, на п'ятому енергетичному рівні ( $n=5$ ) орбітальне квантове число може набувати п'ять значень від 0 до ( $5-1=4$ ), тобто до ( $n-1$ ). Отже, на п'ятому енергетичному рівні міститься п'ять підрівнів, кожний з яких має своє позначення:  $5s$  ( $l=0$ ),  $5p$  ( $l=1$ ),  $5d$  ( $l=2$ ),  $5f$  ( $l=3$ ) і  $5g$  ( $l=4$ ). Значення головного  $n$  і орбітального  $l$  квантових чисел для перших чотирьох енергетичних рівнів наведені в табл. 2.3.

Відповідно до буквених позначень енергетичних підрівнів електрони, які перебувають на них, називаються ***s***-, ***p***-, ***d***-, ***f***-електронами, причому для кожного енергетичного рівня  $n$  найменшу енергію мають  $s$ -електрони, потім  $p$ -,  $d$ - і  $f$ -електрони.

Квантово-механічні розрахунки визначають форму орбіталей:  $s$ -орбіталі мають форму кулі (сферична симетрія),  $p$ -орбіталі – гантелі,  $d$ -орбіталі – пелюсткову форму, а  $f$ -орбіталі – більш складнішу форму (рис.2.18 – 2.20).

Таблиця 2.3 – Значення головного і орбітального квантових чисел для чотирьох енергетичних рівнів

<b>Головне квантове число <math>n</math> (і номер енергетичного рівня)</b>	<b>Орбітальне квантове число <math>l</math></b>	<b>Позначення енергетичних підрівнів</b>
<b>1</b>	0	1s
<b>2</b>	0, 1	2s 2p
<b>3</b>	0, 1, 2	3s 3p 3d
<b>4</b>	0, 1, 2, 3	4s 4p 4d 4f

Стан електрона в атомі, що відповідає певним значенням  $n$  і  $l$ , записують: спочатку цифрою позначають головне квантове число, а потім буквою – орбітальне. Наприклад, позначення  $3p$  належить до електрона, який характеризується головним квантовим числом  $n=3$  (перебуває на третьому енергетичному рівні) і орбітальним квантовим числом  $l=1$  (орбіталь має форму гантелі).

**Магнітне квантове число  $m$ .** З рівняння Шредінгера випливає, що орієнтація орбіталі в атомі не може бути довільною, оскільки рух електрона навколо ядра викликає появу магнітного поля. Тому стан електрона залежить від його орбітального магнітного моменту.

*Магнітне квантове число  $m$  характеризує енергію електрона на орбіталі і визначає просторове розміщення орбіталі відносно магнітного поля, тобто величину проекції орбітального моменту кількості руху на напрямок магнітного поля.*

Магнітне квантове число може набувати таких значень:  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ . Число значень залежить від орбітального квантового числа  $l$  і дорівнює  $(2l+1)$  (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Кількість орбіталей на енергетичному підрівні залежно від значень орбітального і магнітного квантових чисел

<b>Орбітальне квантове число <math>l</math> і позначення підрівня</b>	<b>Магнітне квантове число <math>m</math></b>	<b>Кількість орбіталей на енергетичному підрівні при даному значенні <math>l</math></b>
---	---	---



$l = 0$ (s-підрівень)	0	1
$l = 1$ (p- підрівень)	-1, 0, +1	3
$l = 2$ (d- підрівень)	-2, -1, 0, +1, +2	5
$l = 3$ (f- підрівень)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Орбіталі з однаковою енергією називаються *виродженими*. Тому p-стан вироджено три рази, d-стан – п'ять, а f-стан – сім разів.

На відміну від кулястої s-орбіталі, p-, d-, f-орбіталі мають певну орієнтацію у просторі (рис.2.18 – 2.20), за характером якої p-орбіталі позначають  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  (втягнуті вздовж осей x,y,z). Напрямок d-орбіталей не тільки збігається з осями координат, а й лежить між ними: d-орбіталі, орієнтовані вздовж осей координат, позначають  $d_{x^2-y^2}$  (втягнуті вздовж осей x і y) і  $d_{z^2}$  (втягнуті вздовж осі z); d-орбіталі, орієнтовані між осями координат, позначають  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  (розташовані на бісектрисах між осями координат).

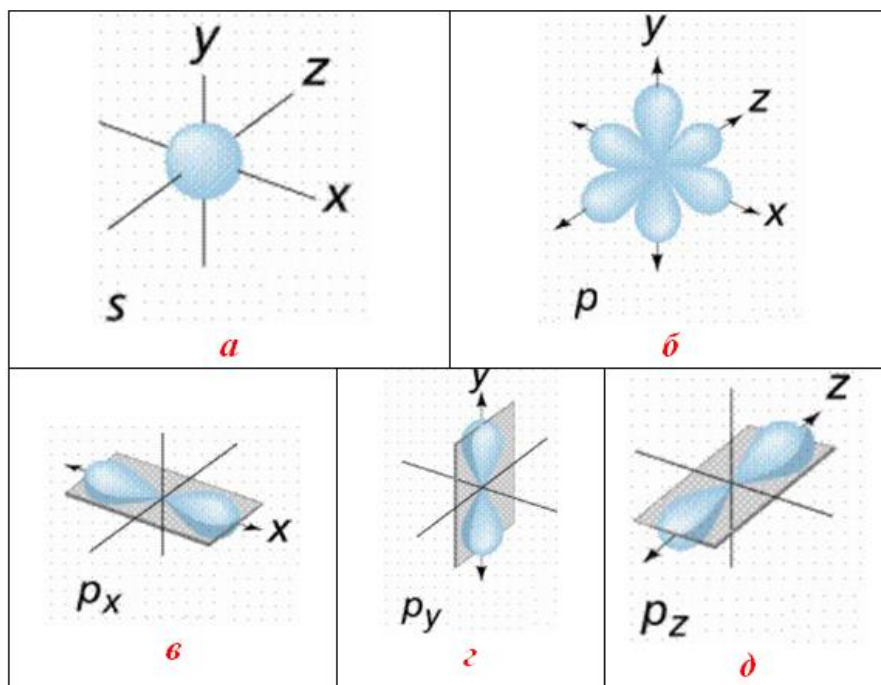


Рисунок 2.18 – Форми орбіталей: а) сферична s-орбіталі, яка має найменшу енергію і розміщується ближче до ядра порівняно з іншими орбіталями даного енергетичного рівня; б) три p-орбіталі: чим вище енергія p-електрона, тим скоріше він обертається навколо ядра і тим сильніше витягується область його існування, утворюючи гантелеподібну форму; в)  $p_x$ -орбіталь; г)  $p_y$ -орбіталь; д)  $p_z$ -орбіталь

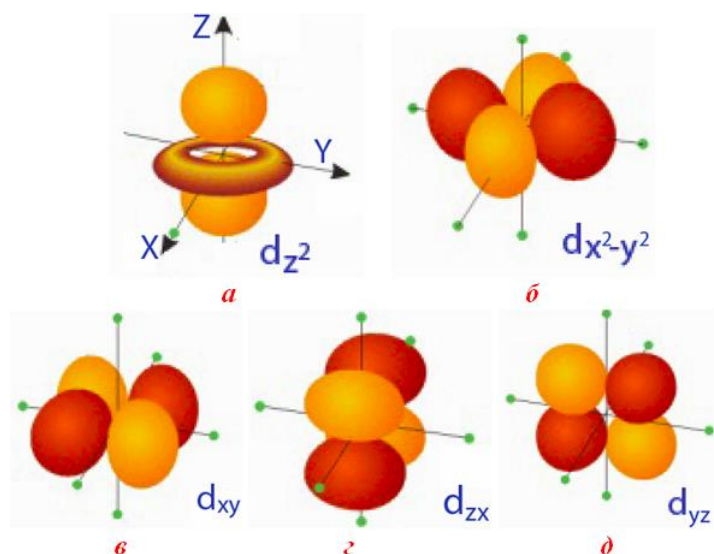


Рисунок 2.19 – П'ять d-орбіталей з однаковою енергією, але різної форми: чотири з них мають пелюсткову форму, а остання – форму гантелі, пропущеної крізь кільце. Напрявленість d-орбіталей може не тільки співпадати з осями координат, а й розміщуватися між ними: а) d-орбіталь, розташовану уздовж вісі z, позначають  $d_{z^2}$ ; б) d-орбіталь, орієнтовану уздовж осей x і y, позначають  $d_{x^2-y^2}$ ; в, г, д) три d-орбітали, витягнуті між осями координат, позначають  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , и  $d_{zx}$

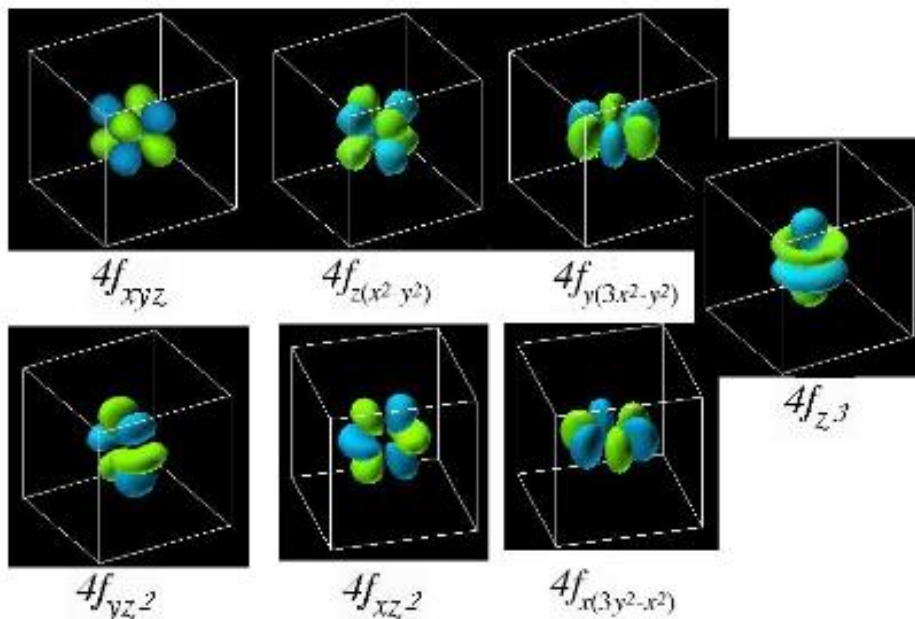


Рисунок 2.20 – Загальний вид і позначення f-орбіталей

Орбітали умовно зображають як енергетичні (або квантові) комірки у вигляді квадратів (табл. 2.5). Кількість енергетичних комірок дорівнює кількості орбіталей на даному енергетичному підрівні (або числу значень магнітного квантового числа  $m$ ).

Таблиця 2.5 – Графічне зображення орбіталей у вигляді квантових комірок, над якими записані відповідні значення магнітного квантового числа  $m$

Енергетичний підрівень	Графічне позначення орбіталей
------------------------	-------------------------------

<b>Орбіталі s-підрівня</b>	$m = 0$ □
<b>Орбіталі p-підрівня</b>	$m = -1 \quad 0 \quad +1$ □ □ □
<b>Орбіталі d-підрівня</b>	$m = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$ □ □ □ □ □
<b>Орбіталі f-підрівня</b>	$m = -3 \quad -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2 \quad +3$ □ □ □ □ □ □ □

**Спінове квантове число**, або просто **спін**  $m_s$  (однак на практиці частіше користуються скороченим позначенням спінового квантового числа, залишаючи тільки один символ – s). Його назва походить від англ. *spin* – крутіння, обертання. На основі вивчення тонкої структури атомних спектрів встановлено, що стан електронів у атомі, крім обертання навколо ядра, яке визначається квантовими числами  $n, l, m$ , залежить також від власного руху – спіну. Спочатку для наочності вважали, що це явище аналогічне обертанню Землі навколо своєї осі під час руху навколо Сонця. На теперішній час думки щодо фізичного змісту спінового квантового числа діаметрально протилежні у багатьох науковців, що займаються квантовою хімією. Одні доводять, що спін – це суто квантово-механічна ознака електрона, яка не має класичних аналогів, а тільки відображає наявність у електрона власного моменту кількості руху. Інші впевнені,  $m_s$  характеризує обертання електрона навколо власної осі за годинниковою стрілкою чи проти неї (рис.2.21), залежно від чого спіновому квантовому числу приписують знак «+» чи «-».

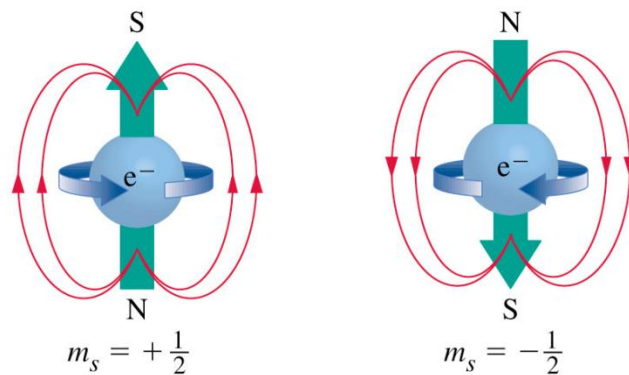


Рисунок 2.21 – Гіпотетична модель спінового квантового числа, яка достовірно не доведена, але і доказово не спростована

**Спінове квантове число** ( $m_s$  або  $s$ ) – це власний момент імпульсу електрона, який не пов'язаний з його рухом у просторі.

Спінове квантове число може мати тільки два значення:  $+1/2$  і  $-1/2$ . Спін зображують протилежно напрямленими стрілками:



Спіни електронів, напрямлені в один бік, називаються *паралельними*, а у протилежні боки – *антипаралельними*.

## 2.4 ПОСЛІДОВНІСТЬ ЗАПОВНЕННЯ ЕЛЕКТРОНАМИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ

Стан електронів в атомі можна однозначно описати за допомогою чотирьох квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$ . Однак для вичерпного пояснення будови електронних оболонок необхідно знати три фундаментальних положення.

### 2.4.1 ПРИНЦИП ПАУЛІ

Принцип Паулі (1925 р.) дає змогу визначити такі комбінації квантових чисел, що відповідають реальному розподілу електронів у атомі. **Принцип Паулі**, який іноді називають **забороною Паулі**, формулюється так:

В атомі не може бути двох або більше електронів з однаковими значеннями усіх чотирьох квантових чисел.

Інакше кажучи, кожний електрон має власний набір чотирьох квантових чисел. Із цього випливає декілька наслідків.

#### **Перший наслідок:**

*одну орбіталь, що характеризується певними значеннями квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , можуть займати не більше, ніж два електрони з антипаралельними спінами.*

Наприклад, на першому енергетичному рівні ( $n=1$ ) і орбітальне квантове число і магнітне квантове число можуть мати тільки одне значення:  $l=0$  (що вказує на s-підрівень) і  $m=0$  (що вказує на сферичну форму орбіталі). На цій єдиній орбіталі 1s-підрівня розміщуються тільки два електрони, для яких збігаються квантові числа  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , але відрізняються значення спінового квантового числа  $s$ , а саме:

1 електрон :  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m=0$ ,  $s = +1/2$  ;

2 електрон :  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m=0$ ,  $s = -1/2$ .

#### **Другий наслідок:**

*максимальна кількість електронів на енергетичному підрівні, що характеризується квантовими числами  $n$  і  $l$ , дорівнює  $2(2l+1)$ .*

Отже, на s-підрівні ( $l=0$ ) може максимально перебувати  $2(2 \cdot 0 + 1) = 2$  електрони, на p-підрівні ( $l=1$ )  $-2(2 \cdot 1 + 1) = 6$ , на d- підрівні ( $l=2$ )  $-2(2 \cdot 2 + 1) = 10$ , на f- підрівні ( $l=3$ )  $-2(2 \cdot 3 + 1) = 14$  електронів.

#### **Третій наслідок:**

*максимальна кількість електронів на будь-якому енергетичному рівні, що характеризується головним квантовим числом  $n$ , дорівнює  $2n^2$ .*

Виходячи з цього, легко розрахувати можливу кількість електронів на будь-якому енергетичному рівні: на першому ( $n=1$ ) може знаходитися  $2 \cdot 1^2 = 2$  електрони, на другому ( $n=2$ )  $-2 \cdot 2^2 = 8$ , на третьому ( $n=3$ )  $-2 \cdot 3^2 = 18$ , на четвертому ( $n=4$ )  $-2 \cdot 4^2 = 32$  електрони.

Таким чином, принцип Паулі визначає максимальну ємність рівнів, підрівнів і орбіталей.

### 2.4.2 ПРИНЦИП МІНІМУМУ ЕНЕРГІЇ

Найстійкішим є такий стан атома, в якому електрони перебувають в найнижчих енергетичних рівнях. Згідно з **принципом мінімуму енергії**

*В атомі електрони заповнюють вільні орбіталі з мінімальними енергіями, що відповідає їх найміцнішому зв'язку з ядром.*

Оскільки енергія електрона визначається квантовими числами  $n$  і  $l$ , то послідовність заповнення атомних орбіталей залежить від значень цих квантових чисел, що встановив В.М.Клечковський (1961 р.).

**Перше правило Клечковського:**

*При збільшенні заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми головного і орбітального квантових чисел ( $n+l$ ) до орбіталей з більшим значенням цієї суми.*

**Друге правило Клечковського:**

*При однакових значеннях суми ( $n+l$ ) заповнення орбіталей відбувається послідовно у напрямку зростання головного квантового числа  $n$ .*

Для прикладу визначимо послідовність заповнення підрівнів 2s, 2p і 3s. Для них суми головного і орбітального квантових чисел дорівнюють:

$$2s: \quad n+l = 2+0 = 2;$$

$$2p: \quad n+l = 2+1 = 3;$$

$$3s: \quad n+l = 3+0 = 3.$$

Згідно з першим правилом Клечковського спочатку заповнюється 2s-підрівень, для якого сума  $n+l$  менша, за ним 2p-підрівень, а потім 3s, який хоча й має таку саму суму  $n+l$ , що і 2p, але характеризується меншим значенням головного квантового числа.

У міру зростання енергії орбіталей відповідні підрівні утворюють послідовність – так звану **шкалу енергії**. (рис.2.22):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p$$

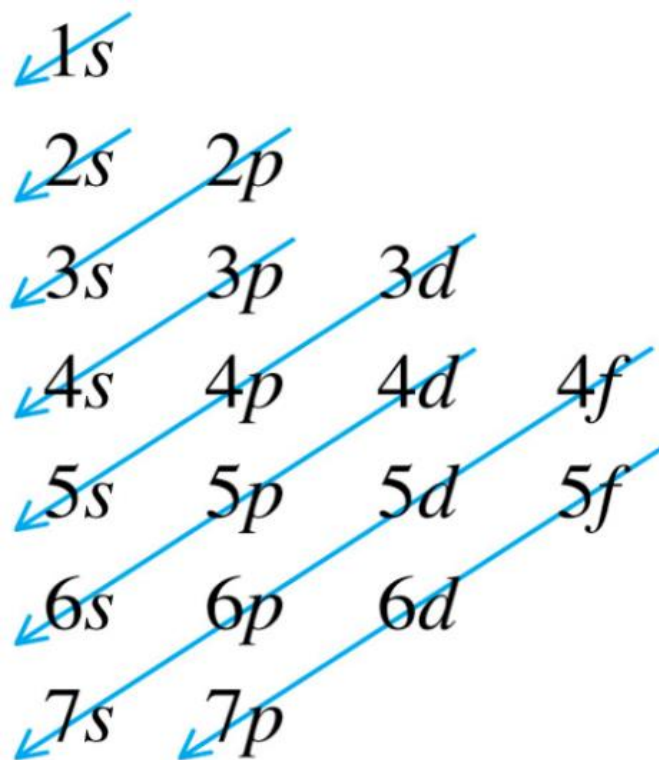


Рисунок 2.22 – Послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів

Якщо енергії близьких підрівнів (таких, як 4f і 5d, 4s і 3d) дуже мало відрізняються між собою, то порядок заповнення підрівнів ускладнюється, і електрони можуть перебувати то на одному із них, то на іншому.

Відповідно до наведеної схеми змінюється і енергія електронів. На кожному наступному рівні енергія електронів більша, ніж на попередньому, а зв'язок із ядром відповідно менший. У межах певного енергетичного рівня енергія електронів збільшується при переході з s-підрівня на p- і з p- на d-підрівень (рис. 2.23).

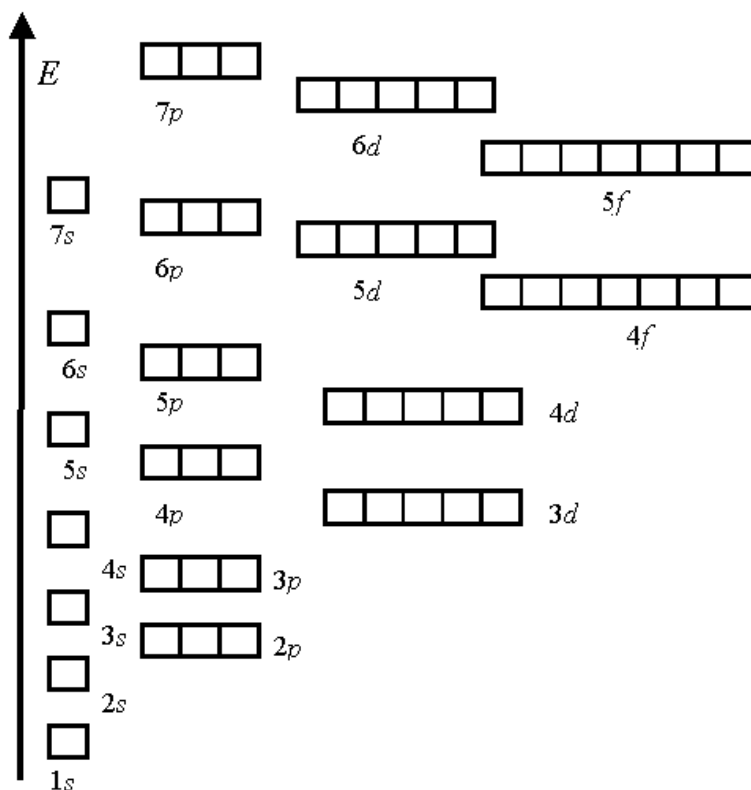


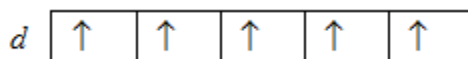
Рисунок 2.23 – Шкала енергії

### 2.4.3 ПРАВИЛО ГУНДА

У межах одного підрівня послідовність заповнення орбіталей теж не є довільною. Вона визначається **правилом Гунда**:

*Стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів на енергетичному підрівні, при якому абсолютне значення сумарного спінового числа максимальне.*

Іншими словами, електрони певного підрівня займають максимально можливу кількість еквівалентних орбіталей, тобто на суміжних орбіталях одного підрівня спочатку розміщуються електрони з паралельними спінами, а після цього ті самі орбіталі заповнюються електронами з антипаралельними спінами. При іншому розміщенні електронів абсолютне значення сумарного спіну не буде максимальним. Так, якщо атом має на d-підрівні п'ять електронів, то вони розміщуються за схемою



Правило Гунда не забороняє іншого розподілу електронів у межах підрівня. Воно лише стверджує, що максимальне значення сумарного спіну відповідає стійкому (незбудженому) стану, в якому атом має найменшу можливу енергію. При будь-якому іншому розподілі електронів енергія атома буде більшою, отже, атом буде перебувати у збудженому нестійкому стані.



## 2.5 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

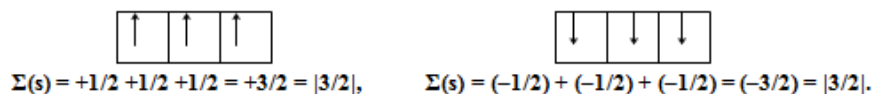
**Приклад 2.1.** Визначте хімічні елементи, позначені символами X:  ${}^{14}_6\text{X}$ ,  ${}^{27}_{13}\text{X}$ ,  ${}^{15}_8\text{X}$ ,  ${}^{16}_8\text{X}$ . Скільки всього хімічних елементів наведено в цьому рядку? Відповідь поясніть.

**Розв'язок.** Враховуючи, що протонне число дорівнює порядковому номеру хімічного елемента і користуючись періодичною таблицею, визначаємо, що  ${}^{14}_6\text{X}$  – ізоотп хімічного елемента Карбону С–14,  ${}^{27}_{13}\text{X}$  – хімічного елемента Алюмінію Al–27, а  ${}^{15}_8\text{X}$  та  ${}^{16}_8\text{X}$  – ізотопи хімічного елемента Оксигену O–15 та O–16 відповідно. Отже, всього наведено три хімічних елементи.

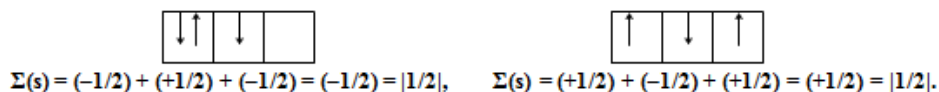
**Приклад 2.2.** Розмістіть три електрони на орбіталях p-підрівня.

**Розв'язок.** Для p-підрівня орбітальне квантове число  $l=1$  (табл.2.2), йому відповідає три значення магнітного квантового числа  $m$  ( $-1, 0, +1$ ), що свідчить про наявність трьох орбіталей на енергетичному підрівні.

Введемо графічне позначення для спінового квантового числа за допомогою стрілки, направленої уверх  $\uparrow$  (при  $s=+1/2$ ) чи униз  $\downarrow$  (при  $s=-1/2$ ). Тоді згідно з правилом Гунда максимальне значення сумарного спіну за абсолютною величиною  $|\Sigma(s)|$  можливо при такому розподілі електронів у межах підрівня, коли на кожній орбіталі буде знаходитися по одному електрону з однаковими значеннями спінового квантового числа ( $s=+1/2$  чи  $s=-1/2$ ):

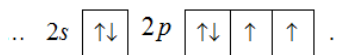


У протилежному випадку, при іншому розміщенні електронів на орбіталях, сума спінових чисел не може бути максимальною, наприклад:



**Приклад 2.3.** Розмістіть електрони по квантових комітках для атома деякого елемента з такою конфігурацією зовнішнього електронного шару:  $3s^2 3p^4$ .

**Розв'язок.** Відповідно до правила Гунда на 3s-підрівні розміщуються два спарені електрони, а три орбітали 3p-підрівня заповнюються спочатку по одному електрону і тільки після цього четвертий електрон займає першу з напівзабудованих p-орбіталей:



**Приклад 2.4.** Визначте кількість підрівнів на п'ятому енергетичному рівні та наведіть їх позначення. Скільки орбіталей містить кожний підрівень? Яка максимальна кількість електронів може знаходитися на п'ятому рівні?

**Розв'язок.** Кількість підрівнів на енергетичному рівні визначається кількістю значень орбітального квантового  $l$  числа, яких може бути усього  $n$ , тобто кількість підрівнів пов'язана зі значенням головного квантового числа  $n$ . Для п'ятого енергетичного рівня головне квантове число  $n=5$ , тому орбітальне квантове число може набувати п'ять значень, кожному з яких відповідає своє позначення підрівня:

$l=0$  (s-підрівень),  $l=1$  (p- підрівень),  $l=2$  (d- підрівень),  $l=3$  (f- підрівень),  $l=4$  (g- підрівень).

Кількість орбіталей обчислимо згідно з одним з наслідків принципу Паулі:

$$\begin{aligned} \text{s-підрівень: } & 2l+1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1; \\ \text{p-підрівень: } & 2l+1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3; \\ \text{d-підрівень: } & 2l+1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5; \\ \text{f-підрівень: } & 2l+1 = 2 \cdot 3 + 1 = 7; \\ \text{g-підрівень: } & 2l+1 = 2 \cdot 4 + 1 = 9. \end{aligned}$$

А згідно з іншим наслідком принципу Паулі розрахуємо максимальну кількість електронів, що можуть знаходитися на п'ятому енергетичному рівні:

$$N = 2 \cdot n^2 = 2 \cdot 5^2 = 50.$$

**Приклад 2.5.** Значення яких квантових чисел відрізняються для електронів: а)  $4f^{14}$  і  $5f^{14}$ ; б)  $6s^1$  і  $6s^2$ ; в)  $3p^1$  і  $3p^3$ ; г)  $2s^1$  і  $2p^2$ ?

**Розв'язок.** Для відповіді на питання побудуємо таблицю і заповнимо її:

Завдання	Електрон	Квантові числа				Відмінне квантове число
		n	l	m	s	
а	$4f^{14}$	4	3	+3	-1/2	Головне квантове число n
	$5f^{14}$	5	3	+3	-1/2	
б	$6s^1$	6	0	0	+1/2	Спінове квантове число s
	$6s^2$	6	0	0	-1/2	
в	$3p^1$	3	1	-1	+1/2	Магнітне квантове число m
	$3p^3$	3	1	+1	+1/2	
г	$2s^1$	2	0	0	+1/2	Орбітальне квантове число l
	$2p^2$	2	1	0	+1/2	

**Приклад 2.6.** Якою є послідовність заповнення електронами підрівнів  $7s$ ,  $5d$ ,  $6p$  і  $4f$  в атомі?

**Розв'язок.** Заповнення підрівнів в атомі відбувається відповідно до принципу мінімуму енергії, з якого випливають правила Клечковського. За першим правилом для встановлення заданої послідовності необхідно обчислити суму головного  $n$  і побічного  $l$  квантових чисел для кожного підрівня:

$$\begin{aligned} 7s: & n+l = 7+0 = 7; \\ 5d: & n+l = 5+2 = 7; \\ 6p: & n+l = 6+1 = 7; \\ 4f: & n+l = 4+3 = 7. \end{aligned}$$

Всі підрівні мають однакові суми  $(n+l)$ , тому скористаємося другим правилом Клечковського і розмістимо підрівні у порядку зростання енергії підрівня, що відповідає збільшенню значення головного квантового числа. Отже, заповнення підрівнів проходить у такій послідовності:  $4f$ ,  $5d$ ,  $6p$  і  $7s$ .

**Приклад 2.7.** За допомогою квантових чисел зазначте такий стан електрона в атомі:

а)  $3s$ 

↑
---

 ;

б)  $6d$ 

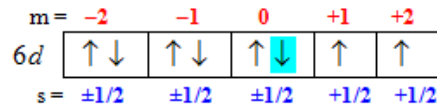
		↓		
--	--	---	--	--

 .

**Розв'язок.** а) Позначення  $3s^1$  вказує на розміщення електрона на s-підрівні третього енергетичного рівня, отже, головне і орбітальне квантові числа дорівнюють:  $n=3$ ,  $l=0$ . Однак значенню орбітального квантового числа  $l=0$  відповідає магнітне квантове число  $m=0$  (табл.2.3–

2.4), а графічному зображенню неспареного електрона у вигляді напрямленої уверх стрілки – значення спінового квантового числа  $s=+1/2$ .

б) Символ  $6d$  свідчить, що електрон розміщується на  $d$ -підрівні шостого енергетичного рівня, тому головне і орбітальне квантові числа дорівнюють:  $n=6$ ,  $l=2$ . Щоб визначити решту квантових чисел, для зручності та наявності заповнимо квантові комірки електронами, що передують заданому електрону (його позначимо зеленим кольором), і напишемо над кожною коміркою значення магнітного квантового числа ( $m$ ), а під коміркою – значення спінових чисел ( $s$ ):

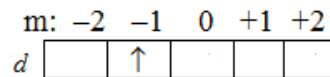


Із схеми знаходимо значення магнітного і спінового квантових чисел. Отже, одержимо повний набір квантових чисел для  $6d^8$ -електрона:  $n=6$ ,  $l=2$ ,  $m=0$ ,  $s=-1/2$ .

**Приклад 2.8.** Формуючий електрон атома деякого елемента характеризується набором таких квантових чисел:  $n=3$ ,  $l=2$ ,  $m=-1$ ,  $m_s=+1/2$ . Складіть електронну формулу цього атома.

**Розв'язок.** Формуючим називають останній електрон, який завершує формування електронної оболонки атома.

Для формуючого електрона значення головного квантового числа ( $n=3$ ) вказує на третій рівень, а орбітального ( $l=2$ ) – на  $d$ -підрівень (табл. 2.2 і 2.3). Для знаходження магнітного квантового числа зручно звернутися до електронно-графічної схеми, з якої видно, що  $m=-1$ , тобто електрон перебуває на другій з п'яти  $d$ -орбіталей:



За значенням спінового квантового числа ( $s = +1/2$ ) встановлюємо, що цей електрон є неспареним. З урахуванням енергетичної шкали складаємо електронну формулу атома заданого елемента:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ .

**Приклад 2.9.** Запишіть набори квантових чисел для кожного електрона, що міститься в атомі елемента з порядковим номером 7.

**Розв'язок.** Атом елемента №7 містить сім електронів, розподіл яких по енергетичних рівнях і підрівнях відображається електронною формулою  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Згідно з принципом Паулі кожний електрон в атомі характеризується власним набором чотирьох квантових чисел. Наприклад, квантові числа для формуючого, (сьомого) електрона  $2p^3$ , що розміщується на  $p$ -підрівні другого енергетичного рівня, є таким:  $n=2$ ,  $l=1$ ,  $m=+1$ ,  $s=+1/2$ . Значення квантових чисел для всіх електронів зручно зводити в таблицю:

Квантові числа	Номер електрона						
	1	2	3	4	5	6	7
$n$	1	1	2	2	2	2	2
$l$	0	0	0	0	1	1	1
$m$	0	0	0	0	-1	0	+1
$s$	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	+1/2	+1/2

## 2.6 ВИСНОВКИ

Атом – це складна електронейтральна система, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно зарядженої електронної оболонки. Кількість електронів в електронній оболонці чисельно дорівнює кількості протонів у ядрі, яка зумовлює його заряд і одночасно відповідає порядковому номеру елемента. Електрон в атомі характеризується двоїстою корпускулярно-хвильовою природою: він являє собою матеріальну частинку з власною масою спокою і в той же час виявляє хвильові властивості. Стан електрона описується набором чотирьох квантових чисел: головного, орбітального, магнітного і спінового.

Заповнення електронами енергетичних рівнів, підрівнів і орбіталей відбувається згідно з певними законами: принципом Паулі, принципом найменшої енергії, правилом Гунда.

## 2.7 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «БУДОВА АТОМА»



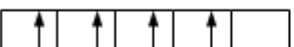
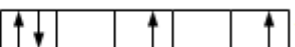

### 2.7.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Назвіть елементарну частку, що має масу $9,1 \times 10^{-28}$ г і негативний заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. а) протон; б) нейтрон; в) електрон; г) позитрон.	в) електрон
2.	Вкажіть, яка модель характеризує атом як суцільну позитивно заряджену сферу, в яку вкраплені електрони? а) Резерфорда; б) Томсона; в) Бору; в) Леонарда.	б) Томсона
3.	Вкажіть, чому дорівнює заряд ядра атому. а) кількості нейтронів; б) сумі мас протонів і електронів; в) порядковому номеру елемента у періодичній системі; г) відносній атомній масі	в) порядковому номеру елемента у періодичній системі
4.	Вкажіть, за допомогою якого рівняння можна описати корпускулярно-хвильовий дуалізм електрону в атомі. а) Де Бройля; б) Шредінгера; в) Ейнштейна; г) Планка.	а) Де Бройля
5.	Вкажіть, у чому полягає подвійна природа електрону в атомі. а) у наявності корпускулярних та хвильових властивостей; б) у дії кулонівських сил; в) у можливості існування основного та збудженого станів; г) у можливості переходу з однієї стаціонарної орбіти на іншу	а) у наявності корпускулярних та хвильових властивостей
6.	Виберіть правильне твердження щодо принципу невизначеності Гейзенберга. а) пов'язує довжину хвилі і швидкість електрона; б) визначає залежність енергії від радіуса; в) стверджує неможливість встановлення з абсолютною	в) стверджує неможливість встановлення з абсолютною швидкості електрону і

	точністю швидкості електрону і його координат; г) доводить хвильовий характер руху електрона.	його координат
7.	Вкажіть, як називається простір навколо ядра, у якому є найбільш імовірним перебування електрону. а) електронна хмара; б) енергетичний рівень; в) орбіта; г) орбіталь.	г) орбіталь
8.	Вкажіть, як змінюється енергія електрону при переході з одного квантового стану в інший... а) не змінюється б) стрибкоподібно змінюється; в) змінюється повільно; г) інша відповідь.	б) стрибкоподібно змінюється
9.	Вкажіть, як називається стан атома, що виникає внаслідок поглинання ним кванта енергії. а) збуджений; б) основний; в) нормальний; г) радіоактивний.	а) збуджений
10.	Вкажіть, як називається стан атома, у якому його енергія мінімальна. а) стабільний; б) нестационарний; в) основний; г) збуджений.	в) основний
11.	Вкажіть, з яким показником співпадає загальна кількість електронів в атомі. а) масовим числом; б) кількістю протонів; в) кількістю нейтронів; г) середньою атомною масою.	б) кількістю протонів
12.	Вкажіть квантове число, яке характеризує енергію електрона на енергетичному підрівні і визначає форму орбіталі. а) головне квантове число $n$ ; б) побічне (орбітальне) квантове число $l$ ; в) магнітне квантове число $m$ ; г) спінове квантове число $s$ .	б) побічне (орбітальне) квантове число $l$
13.	Вкажіть квантове число, яке визначає запас енергії електрону на енергетичному рівні. а) головне квантове число $n$ ; б) побічне (орбітальне) квантове число $l$ ; в) магнітне квантове число $m$ ; г) спінове квантове число $s$ .	а) головне квантове число $n$
14.	Вкажіть квантове число, яке визначає просторову орієнтацію атомної орбіталі. а) головне квантове число $n$ ; б) побічне (орбітальне) квантове число $l$ ; в) магнітне квантове число $m$ ; г) спінове квантове число $s$ .	в) магнітне квантове число $m$
15.	Вкажіть квантове число, яке може мати тільки два значення. а) головне квантове число $n$ ; б) побічне (орбітальне) квантове число $l$ ; в) магнітне квантове число $m$ ; г) спінове квантове число $s$ .	г) спінове квантове число $s$

16.	Вкажіть, які значення може мати для атома в основному (незбудженому) стані головне квантове число. а) усі цілочисельні значення від 1 до $\infty$ ; б) $(2l+1)$ значень; в) усі цілочисельні значення від 0 до 7; г) значення $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ .	в) усі цілочисельні значення від 1 до 7
17.	Вкажіть, які значення може мати орбітальне квантове число. а) усі цілочисельні значення від 1 до $\infty$ ; б) $(2l+1)$ значень; в) $(n-1)$ значень; г) усі цілочисельні значення від 0 до $(n-1)$ .	г) усі цілочисельні значення від 0 до $(n-1)$ .
18.	Вкажіть, які значення може мати магнітне квантове число. а) усі цілочисельні значення від 1 до $\infty$ ; б) $(2l+1)$ значень; в) $(n-1)$ значень; г) усі цілочисельні значення від 0 до $(n-1)$ .	б) $(2l+1)$ значень
19.	Вкажіть, яка максимальна кількість електронів може знаходитися на d-підрівні. а) 2; б) 10; в) 5; г) 6.	б) 10
20.	Вкажіть принцип, згідно з яким в атомі не може бути двох або більше електронів з однаковим набором усіх чотирьох квантових чисел? а) принцип квантування енергії; б) принцип мінімуму енергії; в) принцип Паулі; г) принцип невизначеності.	в) принцип Паулі
21.	Вкажіть, який набір квантових чисел може відповідати $3d^1$ -електрону. а) $n = 3, l = 2, m = -2, s = +\frac{1}{2}$ ; б) $n = 3, l = 0, m = 0, s = -\frac{1}{2}$ ; в) $n = 3, l = 2, m = 0, s = +\frac{1}{2}$ ; г) $n = 3, l = 1, m = +1, s = +\frac{1}{2}$ .	а) $n = 3, l = 2, m = -2, s = +\frac{1}{2}$
22.	Вкажіть символ, яким позначається енергетичний підрівень, що має орбітальне квантове число $l = 3$ . а) s; б) p; в) d; г) f.	г) f
23.	Вкажіть, скільки орбіталей може міститися на енергетичному підрівні, що має орбітальне квантове число $l = 3$ . а) 9; б) 3; в) 5; г) 7.	г) 7
24.	Вкажіть рядок, який містить квантові числа, що описують орбіталь. а) n, l, m; б) l, m, s; в) n, l, s; г) m, l, s.	а) n, l, m
25.	Вкажіть рядок, який містить квантові числа, що описують енергію електрона. а) n, m; б) m, l; в) n, l; г) n, s	в) n, l
26.	Вкажіть значення квантових чисел, які можуть співпадати для електронів, позначених символами $3p^1$ и $5p^1$ ? а) n, l, m; б) l, m, s; в) n, m, s; г) n, l, s.	б) l, m, s
27.	Виберіть твердження, яке характеризує розміщення електронів в атомі згідно до принципу мінімуму енергії.	а) електрони в атомі заповнюють вакантні

	а) електрони в атомі заповнюють вакантні орбіталі у послідовності зростання їхньої енергії; б) в межах енергетичного підрівня електрони розташовуються так, щоб абсолютне значення сумарного спіна було максимальним; в) на одній орбіталі може знаходитися не більше двох електронів; г) заповнення енергетичних рівнів відбувається в порядку зростання головного квантового числа.	орбіталі у послідовності зростання їхньої енергії;
28.	Вкажіть серед запропонованих електронних формул тільки можливі. а) $2d^5, 3d^5, 3s^2, 3d^7$ ; б) $4s^3, 2f^1, 2p^7$ ; в) $3d^5, 4s^3, 7s^1$ ; г) $3d^5, 3s^2, 3d^7, 7s^1$ .	г) $3d^5, 3s^2, 3d^7, 7s^1$
29.	Вкажіть квантове число, яке може співпадати для електронів $3s^1$ и $4d^8$ ? а) $n$ ; в) $m$ ; в) $s$ ; г) $l$ .	в) $m$
30.	Вкажіть формулу, за якою визначається максимальна кількість електронів, що можуть знаходитися на енергетичному рівні. а) $n^2$ ; б) $2n^2$ ; в) $(n+1)$ ; г) $2^n$ .	б) $2n^2$
31.	Вкажіть максимальна кількість електронів, що можуть знаходитися на одній орбіталі. а) $n^2$ ; б) $2$ ; в) $2(l+1)$ ; г) $2^n$ .	б) $2$
32.	Вкажіть формулу, за якою визначається максимальна кількість електронів, що можуть знаходитися на енергетичному підрівні. а) $(n-1)$ ; б) $2(2l+1)$ ; в) $2^n$ ; г) $(l+1)$ .	б) $2(2l+1)$
33.	Вкажіть суми значень головного і орбітального квантових чисел для $5d$ - и $6p$ -підурівней відповідно. а) $5$ і $6$ ; б) $8$ і $6$ ; в) $7$ і $7$ ; г) $7$ і $6$ .	в) $7$ і $7$
34.	Вкажіть для кожної пари підрівней той, який заповнюється електронами перший: $4f$ і $5d$ ; $4s$ і $3d$ ; $5p$ і $4d$ . а) $4f, 4s, 4d$ ; б) $5d, 3d, 5p$ ; в) $5d, 3d, 4d$ ; г) $4f, 5d, 5p$ .	а) $4f, 4s, 4d$
35.	Виберіть, який розподіл електронів по квантовим коміркам відповідає правилу Гунда. а)  ; б)  ; в)  ; г)  .	в) 
36.	Вкажіть, яким набором квантових чисел описується стан $4d^2$ -електрона. а) $n = 3, l = 2, m = -2, s = -1/2$ ; б) $n = 3, l = 2, m = -2, s = +1/2$ ; в) $n = 4, l = 2, m = +2, s = +1/2$ ; г) $n = 4, l = 2, m = -1, s = +1/2$ .	г) $n = 4, l = 2, m = -1, s = +1/2$

### 2.7.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильні відповіді
1.	Які вчені зробили значний внесок у створення квантово-механічної моделі атома? а) Томсон; б) Гейзенберг; в) Менделєєв; г) Бор	б) Гейзенберг; г) Бор
2.	Вкажіть, у якому енергетичному стані може знаходитися електрон в атомі. а) стабільному; б) нормальному; в) радіоактивному; г) збудженому.	б) нормальному; г) збудженому
3.	Вкажіть, які властивості має електрон в атомі згідно з квантово-механічними уявленнями про його природу? а) обертальними; б) стаціонарними; в) хвильовими; г) корпускулярними.	в) хвильовими; г) корпускулярними
4.	Вкажіть, які квантові числа описують енергетичний підрівень? а) n; б) l; в) m; г) s.	а) n; б) l
5.	Вкажіть енергетичний підрівень, для якого $n+l=5$ . а) 5s; б) 3p; в) 3d; г) 4p.	а) 5s; в) 3d; г) 4p
6.	Вкажіть, що визначає порядковий номер елемента в періодичній системі Д.І.Менделєєва? а) кількість протонів у ядрі; б) заряд ядра; в) кількість нейтронів у ядрі; г) номер періоду.	а) кількість протонів у ядрі; б) заряд ядра

### 2.7.3 ЗАВДАННЯ ПО ВСТАНОВЛЕННЮ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ.

1. Встановіть відповідність між значенням магнітного квантового числа і кількістю орбіталей на енергетичному підрівні:

Шифр	Значення магнітного квантового числа	Номер відповіді	Кількість орбіталей на енергетичному підрівні	Правильна відповідь
А	$m = 3$	1	1	А – 2
Б	$m = 1$	2	7	Б – 4
В	$m = 0$	3	5	В – 1
Г	$m = 2$	4	3	Г – 3

2. Встановіть відповідність між назвою квантового числа та його позначенням:

Шифр	Квантове число	Номер відповіді	Позначення квантового числа	Правильна відповідь
А	Головне квантове число	1	s	А – 4
Б	Орбітальне квантове число	2	m	Б – 3
В	Магнітне квантове число	3	l	В – 2
Г	Спінове квантове число	4	n	Г – 1

3. Встановіть відповідність між значенням головного квантового числа n і максимальною кількістю електронів на енергетичному рівні.

Шифр	Значення n	Номер відповіді	Кількість електронів на енергетичному рівні	Правильна відповідь
------	------------	-----------------	---	---------------------



А	$n = 3$	1	32	А – 4
Б	$n = 4$	2	2	Б – 1
В	$n = 1$	3	8	В – 2
Г	$n = 2$	4	18	Г – 3

4. Встановіть відповідність між назвою закону чи правила та його формулюванням.

Шифр	Назва закону	Номер відповіді	Формулювання	Правильна відповідь
А	Перший постулат Бора	1	Заряд ядра атома чисельно дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва	А – 2
Б	Другий постулат Бора	2	Електрон обертається навколо ядра, не випромінюючи і не поглинаючи енергії, тільки по певних колових орбітах, які називаються стаціонарними, або квантовими.	Б – 4
В	Принцип невизначеності Гейзенберга	3	Неможливо одночасно встановити з абсолютною точністю швидкість електрона і його координати.	В – 3
Г	Закон Мозлі	4	Електрон може переходити з однієї стаціонарної орбіти на іншу, при цьому поглинається або випромінюється квант електромагнітного випромінювання, енергія якого дорівнює різниці енергії атома у кінцевому і початковому станах.	Г – 1

5. Встановіть відповідність між значенням головного квантового числа  $n$  і максимальною кількістю електронів на енергетичному рівні.

Шифр	Значення $n$	Номер відповіді	Кількість електронів на енергетичному рівні	Правильна відповідь
А	$n = 3$	1	32	А – 4
Б	$n = 4$	2	2	Б – 1
В	$n = 1$	3	8	В – 2
Г	$n = 2$	4	18	Г – 3

6. Встановіть відповідність між назвою правила (принципу) та його формулюванням:

Шифр	Назва правила (принципу)	Номер відповіді	Формулювання	Правильна відповідь
				а
				відповідь

А	Принцип Паулі	1	При збільшенні заряду ядра послідовне заповнення електронами атомних орбіталей відбувається в порядку збільшення суми головного і орбітального квантових чисел (n+l)	А – 3
Б	Перший постулат Бора	2	Електрон обертається навколо ядра, не випромінюючи не поглинаючи енергії, тільки по певних колових орбітах, які називаються стаціонарними, або квантовими	Б – 2
В	Перше правило Клечковського	3	В атомі не може бути двох або більше електронів з однаковими значеннями усіх чотирьох квантових чисел.	В – 1
Г	Друге правило Клечковського	4	При однакових значеннях суми головного і орбітального квантових чисел (n+l) заповнення електронами атомних орбіталей відбувається послідовно в порядку збільшення головного квантового числа n	Г – 4

7. Встановіть відповідність між позначенням квантового числа та його характеристикою:

Шифр	Позначення квантового числа	Номер відповіді	Характеристика квантового числа	Правильна відповідь
А	n	1	Характеризує енергію електрона на енергетичному підрівні і визначає форму електронної хмари	А – 3
Б	l	2	Характеризує власний момент імпульсу електрона, не пов'язаний з його рухом в просторі	Б – 1
В	m	3	Визначає загальну енергію електрона в певному квантовому стані і характеризує радіус квантового рівня - середню відстань від ядра до ділянки підвищеної електронної густини	В – 4
Г	s	4	Характеризує енергію електрона на орбіталі і визначає її просторове розміщення відносно магнітного поля	Г – 2

### 2.7.4 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ

У завданнях розташуйте певні дії ( поняття, формули, характеристики) у правильній послідовності і оберіть відповідь, у якій наведена ця послідовність.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
---	--------------------------------------	---------------------

1.	Розташуйте позначення енергетичних рівнів у порядку збільшення їх відстані від ядра. а) N, M, O, K; б) L, P, K, O; в) K, L, M, N; г) N, M, L, K.	в) K, L, M, N
2.	Розташуйте позначення енергетичних підрівнів у порядку збільшення значення головного квантового числа n. а) 1s, 2p, 3d, 4f; б) 5p, 4d, 4f, 3s; в) 4f, 4d, 4p, 4s; г) 5d, 2p, 5f, 2s.	а) 1s, 2p, 3d, 4f
3.	Розташуйте позначення енергетичних підрівнів у порядку збільшення значення орбітального квантового числа l. а) 6s, 2p, 3d, 4f; б) 3p, 3d, 5f, 3s; в) 4f, 4d, 4p, 4s; г) 5d, 6p, 5f, 3s.	а) 6s, 2p, 3d, 4f
4.	Розташуйте позначення енергетичних підрівнів у порядку збільшення кількості орбіталей. а) f, g, p, s; б) g, f, d, s; в) p, s, f, d; г) p, d, f, g.	г) p, d, f, g
5.	Розташуйте значення магнітного квантового числа у порядку збільшення максимально можливої кількості електронів. а) m = 1, m = 0, m = 2; б) m = 0, m = 1, m = 2; в) m = 2, m = 0, m = 1; г) m = 3, m = 1, m = 2.	б) m = 0, m = 1, m = 2
6.	Розташуйте позначення енергетичних підрівнів у порядку збільшення суми n + l. а) 4f, 3v, 5p, 6s; б) 4s, 4f, 4d, 4p; в) 3p, 5s, 4d, 4f; г) 6p, 5d, 4f, 7s.	в) 3p, 5s, 4d, 4f
7.	Розташуйте позначення енергетичних підрівнів у порядку збільшення енергії. а) 3s, 4s, 3p, 3d; б) 4s, 3p, 3s, 3d; в) 3d, 4s, 3s, 3p; г) 3s, 3p, 4s, 3d.	г) 3s, 3p, 4s, 3d

### **РОЗДІЛ 3 ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА ЯК ПРИРОДНА КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА ЕЛЕКТРОННИМИ СТРУКТУРАМИ АТОМІВ**

- 1 Електронні структури атомів
  - 1.1 Елементи малих періодів
  - 1.2 Елементи великих періодів

- 2Періодичний закон Д.І.Менделєєва і структура періодичної системи
  - 2.1 Періоди
  - 2.2 Групи
- 3Періодичність властивостей елементів
  - 3.1 Атомні та йонні радіуси
  - 3.2 Енергія іонізації
  - 3.3 Спорідненість до електрона
- 4Електронегативність
- 5Приклади розв'язання типових задач
- 6Висновки
- 7Тестовий контроль з теми «Періодична система елементів Д.І.Менделєєва як природна класифікація елементів за електронними структурами атомів»

Основними характеристиками атома, які визначають його поведінку в хімічних реакціях і при утворенні простих речовин (кристалів, молекул газів і рідин), є будова зовнішнього електронного шару і енергія електронів відносно позитивно зарядженого ядра. Обидві характеристики підлягають періодичній залежності від порядкового номера елемента, який завжди вказується в періодичній таблиці елементів (табл.3.1).

### **3.1 ЕЛЕКТРОННІ СТРУКТУРИ АТОМІВ**

Згідно з сучасними квантово-механічними уявленнями конфігурація електронної оболонки визначається зарядом ядра атома і положенням елемента в періодичній системі. Як уже встановлено, електрони з однаковим значенням головного квантового числа утворюють квантові рівні, ємність яких збільшується у міру видалення від ядра. Квантові рівні, в свою чергу, побудовані з підрівнів, що об'єднують електрони з однаковим значенням орбітального квантового числа. А підрівні складаються з орбіталей, на кожній з яких може знаходитися не більше двох електронів.

Розподіл електронів в атомі виражають за допомогою *електронних формул* (їх іноді називають електронними паспортами) і *електронно-графічних схем* – квантових комірок, в яких клітинка символізує орбіталь, а стрілка – електрон. В електронних формулах цифрами вказують номер енергетичного рівня, латинськими буквами – енергетичні підрівні, а цифрами вгорі справа – кількість електронів на підрівні. Наприклад, умовний запис  $5d^4$  означає, що на d-підрівні п'ятого енергетичного рівня розміщуються чотири електрони.

При складанні електронної формули атома будь-якого елемента корисно пам'ятати декілька очевидних закономірностей:

Таблиця – 2.1 – Періодична система хімічних елементів Д.І. Менделєєва

Періоди	Ряди	ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ																
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	B	A	
1	1	<b>H</b> Гідроген 1,008																<b>He</b> Гелій 4,003
2	2	<b>Li</b> Літій 6,941	<b>Be</b> Берилій 9,0122	<b>B</b> Бор 10,811	<b>C</b> Карбон 12,011	<b>N</b> Нітроген 14,007	<b>O</b> Оксиген 15,999	<b>F</b> Флуор 18,998										<b>Ne</b> Неон 20,179
3	3	<b>Na</b> Натрій 22,99	<b>Mg</b> Магній 24,312	<b>Al</b> Алюміній 26,982	<b>Si</b> Силіцій 28,086	<b>P</b> Фосфор 30,974	<b>S</b> Сулфур 32,064	<b>Cl</b> Хлор 35,453										<b>Ar</b> Аргон 39,948
4	4	<b>K</b> Калій 39,102	<b>Ca</b> Кальцій 40,08	<b>Sc</b> Скандій 44,956	<b>Ti</b> Титан 47,88	<b>V</b> Ванадій 50,941	<b>Cr</b> Хром 51,996	<b>Mn</b> Манган 54,938	<b>Fe</b> Ферум 55,848	<b>Co</b> Кобальт 58,933	<b>Ni</b> Нікел 58,7							
	5	<b>Cu</b> Купрум 63,546	<b>Zn</b> Цинк 65,37	<b>Ga</b> Галій 69,72	<b>Ge</b> Германій 72,59	<b>As</b> Астат 74,922	<b>Se</b> Селен 78,96	<b>Br</b> Бром 79,904										
5	6	<b>Rb</b> Рубідій 85,468	<b>Sr</b> Стронцій 87,62	<b>Y</b> Ітрий 88,906	<b>Zr</b> Цирконій 91,22	<b>Nb</b> Ниобій 92,906	<b>Mo</b> Молибден 95,94	<b>Tc</b> Технецій 99	<b>Ru</b> Рутеній 101,07	<b>Rh</b> Родій 102,906	<b>Pd</b> Паладій 106,4							
	7	<b>Ag</b> Аргентум 107,868	<b>Cd</b> Кадмій 112,41	<b>In</b> Індій 114,82	<b>Sn</b> Станум 118,71	<b>Sb</b> Сурма 121,75	<b>Te</b> Телур 127,6	<b>I</b> Йод 126,905										
6	8	<b>Cs</b> Цезій 132,905	<b>Ba</b> Барій 137,34	<b>La</b> Лантаноїди 57-71	<b>Hf</b> Гафній 178,49	<b>Ta</b> Тантал 180,948	<b>W</b> Вольфрам 183,85	<b>Re</b> Реній 186,207	<b>Os</b> Осмій 190,2	<b>Ir</b> Іридій 192,22	<b>Pt</b> Платина 195,09							
	9	<b>Au</b> Золото 196,967	<b>Hg</b> Талій 200,59	<b>Tl</b> Талій 204,37	<b>Pb</b> Плюмбум 207,19	<b>Bi</b> Бісмут 208,98	<b>Po</b> Полоній 210	<b>At</b> Астат 210										
7	10	<b>Fr</b> Францій (223)	<b>Ra</b> Радій (226)	<b>Ac</b> Актиноїди 89-103	<b>Rf</b> Резерфордій (261)	<b>Db</b> Дубній (262)	<b>Sg</b> Сиборгій (263)	<b>Bh</b> Борій (262)	<b>Hn</b> Ханій (265)	<b>Mt</b> Мейтнерій (267)	<b>Uun</b> Унуніліум (268)							
Вищі оксиди		R <sub>2</sub> O		RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>								
Леткі гідроген-вмісні сполуки						RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> R	HR									
57 La		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Лантан		Церій	Прометій	Неодим	Прометій	Самарій	Європій	Гадоліній	Тербій	Диспрозій	Гольмій	Ербій	Тулій	Ітербій	Лютецій			
138,906		140,12	140,908	144,24	(145)	150,4	151,96	157,25	158,926	162,5	164,93	167,26	168,934	173,04	174,967			
89 Ac		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			
Актиній		Торій	Прометій	Уран	Нептуній	Плутоній	Америцій	Кюріум	Берклій	Каліфорній	Ейнштейній	Фермій	Менделєєв	Нобелій	Лоуренцій			
(227)		(232)	(231)	238,029	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(288)	(289)	(260)			
УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ:		s-елементи		p-елементи			d-елементи			f-елементи								

Загальна кількість енергетичних рівнів (а отже, і номер зовнішнього рівня) визначається значенням головного квантового числа  $n$  і відповідає номеру періоду, в якому розміщується елемент.


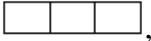
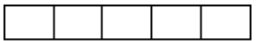

Наприклад, елемент Магній (порядковий номер 12) знаходиться у третьому періоді періодичної системи елементів, тому дванадцять електронів атома Mg розміщуються на трьох енергетичних рівнях. При цьому третій, найбільш віддалений від ядра рівень є зовнішнім, для нього головне квантове число  $n=3$ . Енергетичні рівні розщеплюються на енергетичні підрівні, для опису яких використовують буквені позначення орбітального квантового числа  $l$ .

Кількість енергетичних підрівнів на даному рівні співпадає з номером цього рівня і визначається значенням головного квантового числа  $n$  (або кількістю значень орбітального квантового числа  $l$ ).

Таким чином, на першому енергетичному рівні (для якого  $n=1$ ) існує тільки один підрівень  $1s$  (нагадаємо дані табл. 2.2: для  $s$ -підрівня орбітальне квантове число  $l=0$ ), на другому – два підрівня ( $2s$  и  $2p$ ), на третьому – три ( $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ ), на четвертому – чотири ( $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$ ,  $4f$ ) і т.д. Енергетичні підрівні складаються з орбіталей.

Кількість орбіталей на енергетичному підрівні визначається кількістю значень магнітного квантового числа  $m$ , яке дорівнює  $(2l+1)$ .

Графічно орбіталі зображуються у вигляді квантових комірок, кожна з яких має форму невеличкого квадрата (табл. 2. 5). Орбітали одного енергетичного підрівня зображуються нероздільно:

Одна орбіталь  $s$ -підрівня: ,  
 Три орбіталі  $p$ -підрівня: ,  
 П'ять орбіталей  $d$ -підрівня ,  
 Сім орбіталей  $f$ -підрівня: .

### 3.1.1 ЕЛЕМЕНТИ МАЛИХ ПЕРІОДІВ

У перших трьох періодах, які називаються малими (або типовими), із збільшенням заряду ядра відбувається заповнення електронами зовнішнього енергетичного рівня, номер якого збігається з номером періоду в періодичній системі.

**Перший період** складається з двох елементів. У атома Гідрогену один електрон розміщується на єдиній орбіталі  $s$ -підрівня першого енергетичного рівня ( $n=1$ ). Електронна формула Гідрогену записується:



Відповідно до принципу Паулі на  $s$ -орбіталі може знаходитись два електрони з антипаралельними спінами, тому електронна формула атома Гелію має такий вигляд:

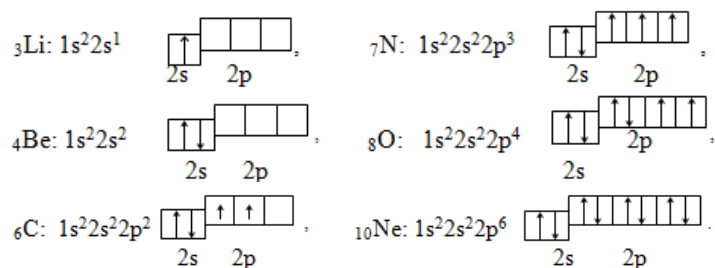


Завдяки такому розміщенню електронів утворюється стійка конфігурація, яка визначає хімічну інертність гелію. У атома Гелію завершується забудова найближчого до ядра К-рівня.

*Елементи, в атомах яких забудовується електронами s-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня, називаються s-елементами.*

Всі s-елементи об'єднуються в *s-електронну родину*, яка в періодичній системі елементів розміщується у двох перших групах (рис. 3.1), за винятком s-елемента Гелію He, який традиційно приміщують у VIII групу завдяки його належності до інертних елементів.

У елементів *другого періоду* відбувається заповнення другого енергетичного рівня (L-рівень,  $n=2$ ): спочатку заповнюється 2s-орбіталь, а потім послідовно три 2p-орбіталі. Для спрощення на електронних схемах зазначаються лише неповністю заповнені енергетичні рівні, наприклад:



Елементи Li та Be належать до s-електронної родини, оскільки в їх атомах саме на s-підрівень поступає останній електрон – так званий *формуєтворюючий електрон* (або просто *формуєчий*), тобто такий, що визначає належність атома до елементів конкретної електронної родини. У наступних шести елементів, починаючи від Карбону  ${}_6\text{C}$  і завершуючи Неоном  ${}_{10}\text{Ne}$ , формуєчі електрони заповнюють p-підрівень ( $l=1$ ) другого енергетичного L-рівня ( $n=2$ )

*Елементи, в атомах яких заповнюються електронами p-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня, називаються p-елементами.*

Сукупність усіх p-елементів складає *p-електронну родину*. p-Елементи розміщуються в III-VIII групах періодичної системи Д.І.Менделєєва (рис. 3.2).

Для s- і p-елементів притаманна цікава особливість: кількість зовнішніх (валентних) електронів дорівнює номеру групи. Справедливе й зворотне твердження: за кількістю валентних електронів в атомах можна встановити, в якій групі знаходиться даний елемент.

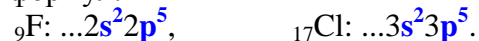
**Третій період**, в якому проходить забудова M-рівня ( $n=3$ ), так, як і другий, містить вісім елементів: два s-елементи (Na, Mg) і шість p-елементів (Al, Si, P, Cl, Ar), причому конфігурація зовнішнього енергетичного рівня відповідних елементів другого і третього періодів аналогічна. Наприклад, у елементів VII групи Флуору і Хлору (рис. 3.2) заповнення електронами зовнішніх

Період	Група		
	IA	IIA	VIIIA
1	H Гідроген 1,008		He Гелій 4,003
2	Li Літій 6,941	Be Берилій 9,0122	
3	Na Натрій 22,99	Mg Магній 24,312	
4	K Калій 39,102	Ca Кальцій 40,08	
5	Rb Рубідій 85,468	Sr Стронцій 87,62	
6	Cs Цезій 132,905	Ba Барій 137,34	
7	Fr Францій (223)	Ra Радій (226)	

Рисунок 3.1 – Фрагмент періодичної таблиці, що містить s-елементи



енергетичних рівнів відбувається подібним чином, що добре видно при порівнянні електронних формул:



Завдяки однакої електронній конфігурації зовнішнього електронного шару, для зображення зовнішнього енергетичного рівня елементів F і Cl можна використовувати загальну формулу  $ns^2 np^5$ , де  $n$  – значення головного квантового числа для зовнішнього рівня і одночасно номер періоду.

Період	Група					
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

- Метали
  - Неметали  
 - Галогени (типіві неметали)
  - Інертні елементи

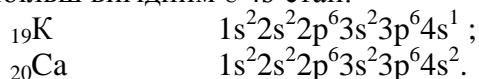
Рисунок 3.2 – Фрагмент періодичної таблиці, який містить р-елементи

Елементи з однаковою електронною конфігурацією зовнішнього енергетичного рівня називаються **елементами-аналогами**.

Необхідно пам'ятати, що у елементів третього періоду залишається вільним 3d-підрівень.

### 3.1.2 ЕЛЕМЕНТИ ВЕЛИКИХ ПЕРІОДІВ

Четвертий і п'ятий періоди містять по вісімнадцять елементів. У атомів елементів **четвертого періоду** відбувається забудова N-рівня ( $n=4$ ), починаючи з 4s-орбіталі. Поява електрона в 4s-стані при наявності вільних 3d-орбіталей зумовлюється екрануванням ядра щільним і симетричним шаром  $3s^2 3p^6$ . У зв'язку з відштовхуванням від цього шару для формуючого дев'ятнадцятого електрона атома Калію (№19) і формуючого двадцятого електрона атома Кальцію (№20) найбільш вигідним є 4s-стан:





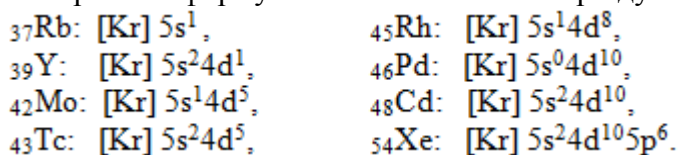
Період	Група									
	IIIВ	IVВ	VB	VIB	VIIA	VIIIВ		IB	IIВ	
3	21 Sc	22 Ti	23 Y	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
4	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
5	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
6	89 +Ac	104 Rf	105 Ha	106 106	107 107	108 108	109 109	110 110		

Рисунок 3.3 – Фрагмент періодичної таблиці, який містить d-елементи

У атома елемента Купрума теж відбувається такий самий проскок електрона с 4s-підрівня на 3d:  ${}_{29}\text{Cu}$ :  $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ . У результаті на зовнішньому рівні атома Cu залишається тільки один електрон – саме цим пояснюється, чому Купрум розміщується у першій групі періодичної системи на відміну від наступного елемента Цинку ( ${}_{30}\text{Zn}$ :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$ ), який має два електрони на зовнішньому енергетичному рівні, що й визначає його належність до другої групи періодичної системи.

Отже, четвертий період починається 4s-елементами (двома) і закінчується 4p-елементами (шістьма), а між ними розміщуються десять 3d-елементів, у яких заповнюється другий ззовні d-підрівень.

У *п'ятому періоді* заповнення енергетичних рівнів і підрівнів відбувається аналогічно четвертому періоду, а саме: у атомів двох перших елементів ( ${}_{37}\text{Rb}$  і  ${}_{38}\text{Sr}$ ) забудовуються 5s-орбіталі, у атомів наступних десяти (від  ${}_{39}\text{Y}$  до  ${}_{48}\text{Cd}$ ) – 4d-орбіталі, а у шести (від  ${}_{49}\text{In}$  до  ${}_{54}\text{Xe}$ ) – 5p-орбіталі. Треба відзначити, що у п'яти d-елементів п'ятого періоду ( ${}_{41}\text{Nb}$ ,  ${}_{42}\text{Mo}$ ,  ${}_{44}\text{Ru}$ ,  ${}_{45}\text{Rh}$ ,  ${}_{47}\text{Ag}$ ) теж, як і у атома Хрому в четвертому періоді, спостерігається проскок одного, а у  ${}_{46}\text{Pd}$  – навіть двох електронів із зовнішнього 5s-підрівня на попередній 4d-підрівень. Приклади електронних формул елементів п'ятого періоду:



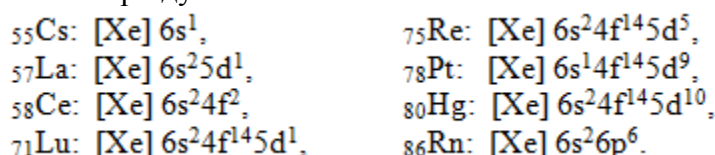
**Шостий період**, що містить 32 елементи, починається двома s-елементами ( ${}_{55}\text{Cs}$ ,  ${}_{56}\text{Ba}$ ), в атомах яких заповнюється 6s-орбіталь. У наступного елемента, Лантану, формуючий, п'ятдесят сьомий, електрон надходить на 5d-орбіталь ( $5d: n+l=5+2=7$ ), всупереч другому правилу Клечковського, замість того, щоб заповнювати 4f-підрівень ( $4f: n+l=4+3=7$ ). Це явище зумовлене більш різким зменшенням енергії 4f-електронів із зростанням заряду ядра порівняно з енергією 5d-електронів. Тому в  ${}_{57}\text{La}$  енергія 5d-електронів нижча, а у  ${}_{58}\text{Ce}$  вища, ніж енергія 4f-електронів. Але у наступних чотирнадцяти елементів від  ${}_{58}\text{Ce}$  до  ${}_{71}\text{Lu}$  стан 4f енергетично більш вигідний, ніж стан 5d, тому в їх атомах відбувається заbudова 4f-орбіталей (рис. 3.4).

*Елементи, в атомах яких заповнюються електронами f-орбіталі третього ззовні рівня, називаються f-елементами.*

Період	Третя група														
5	57 La Лантан 138,905	58 Ce Церій 140,12	59 Pr Прометій 140,908	60 Nd Неодим 144,24	61 Pm Прометій (145)	62 Sm Самарій 150,4	63 Eu Європій 151,96	64 Gd Гадоліній 157,25	65 Tb Тербій 158,905	66 Dy Диспродій 162,5	67 Ho Гольмій 164,93	68 Er Ербій 167,26	69 Tm Тулій 168,934	70 Yb Йттербій 173,04	71 Lu Лютецій 174,967
6	89 Ac Актиній 227	90 Th Торій 232,0377	91 Pa Протактиній 231,036	92 U Уран 238,02891	93 Np Нептуній 237,04817	94 Pu Плутоній 244,0642	95 Am Америцій 243,06138	96 Cm Кюрий 247,07125	97 Bk Беркелій 247,07125	98 Cf Каліфорній 251,07958	99 Es Ейнштейній 252,08322	100 Fm Фермій 257,10528	101 Md Менделєєв 258,10528	102 No Нобелій 259,10528	103 Lr Лоренцій 260,10528

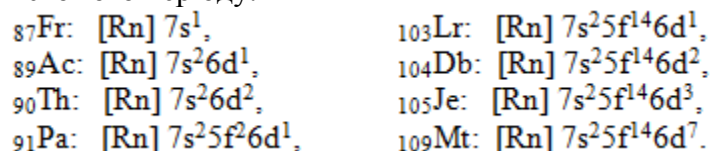
Рисунок 3.4 – Фрагмент періодичної таблиці, який містить f-елементи

Далі, починаючи з  ${}_{72}\text{Hf}$ , продовжується заповнення 5d-орбіталей у десяти елементів до Меркурію  ${}_{80}\text{Hg}$  включно. Період закінчується р-елементами ( ${}_{81}\text{Tl} - {}_{86}\text{Rn}$ ), в атомах яких забудовується бр-підрівень. Проскоки електронів із зовнішнього 6s-підрівня на попередній 5d-підрівень спостерігаються у двох елементів: Платини  ${}_{78}\text{Pt}$  і Ауруму  ${}_{79}\text{Au}$ . Приклади електронних структур елементів шостого періоду:



Таким чином, шостий період складається з двох s-елементів, шести р-, десяти d- і чотирнадцяти f-елементів.

**Сьомий період** ще не завершений. Заповнення енергетичних рівнів і підрівнів відбувається в ньому аналогічно, як і у атомів елементів шостого періоду. Період починається двома s-елементами ( ${}_{87}\text{Fr}$ ,  ${}_{88}\text{Ra}$ ). За ними йдуть d-елементи ( ${}_{89}\text{Ac}$ ,  ${}_{90}\text{Th}$ ), а потім тринадцять f-елементів ( ${}_{91}\text{Pa} - {}_{103}\text{Lr}$ ). Завершують періодичну систему d-елементи. Приклади електронних конфігурацій елементів сьомого періоду:



## 3.2 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА І СТРУКТУРА ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

Аналізуючи дані про внутрішній зв'язок між групами подібних за властивостями елементів, Д.І. Менделєєв дійшов до висновку, що їх властивості повинні зумовлюватися якимись фундаментальними загальними характеристиками. Такою фундаментальною характеристикою для хімічного елемента Д.І. Менделєєв обрав атомну масу елемента і вивів стисле формулювання **періодичного закону** (1869 р.):

*властивості елементів, а також властивості утворених ними простих і складних тіл перебувають у періодичній залежності від величин атомних ваг елементів.*

Заслуга Менделєєва полягає в тому, що він зрозумів виявлену залежність як об'єктивну закономірність природи, чого не змогли зробити його попередники. Д.І. Менделєєв вважав, що в

періодичній залежності від атомної маси перебувають склад сполук, їхні хімічні властивості, температури кипіння і плавлення, будова кристалів тощо. Глибоке розуміння суті періодичної залежності дало Менделєєву змогу зробити кілька важливих висновків і передбачень.

По-перше, із відомих на той час 63 елементів Менделєєв змінив атомні маси майже у 20 елементів (Be, In, La, Y, Ce, Th, U). Так, Берилій, який вважався на той час тривалентним, Менделєєв відніс до двовалентних і виправив його атомну масу з 13,7 на 9,4. Валентність Індію він змінив з двох на три, що дало змогу виправити його атомну масу з 75,4 на 113,1. Сучасні значення атомних мас Берилію (9,01) та Індію (114,8) близькі до запропонованих Менделєєвим величин.

По-друге, Менделєєв передбачив існування близько 20 нових елементів і залишив для них місце в періодичній системі. Три з них, а саме екабор, екаалюміній і екасиліцій були описані досить докладно і з дивовижною точністю. Це триумфально підтвердилося протягом п'ятнадцяти років, коли були відкриті елементи Галій (екаалюміній), Скандій (екабор) і Германій (екасиліцій).

Періодичний закон є одним із найфундаментальніших законів природи. Його вплив на розвиток наукового світогляду можна порівняти лише із законом збереження маси і енергії або квантової теорії. Ще за часи Д.І.Менделєєва періодичний закон став основою хімії. Подальші відкриття будови атома та явища ізотопії показали, що *головною кількісною характеристикою елемента є не атомна маса, а заряд ядра (Z)*. Мозлі і Резерфорд (1913 р.) ввели поняття «порядковий номер елемента», пронумерували в періодичній системі всі символи і показали, що

*основою класифікації елементів є порядковий номер елемента, який дорівнює заряду ядер їх атомів.*

Це ствердження відомо нині як *закон Мозлі*.

Тому *сучасне визначення періодичного закону* формулюється таким чином:

*Властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від значення заряду їх атомних ядер (або від порядкового номера елемента в періодичній системі).*

Електронні структури атомів елементів наочно показують, що при зростанні заряду ядра відбувається закономірне періодичне повторення електронних структур, а значить, і повторення властивостей елементів. Це відбивається у періодичній системі елементів, для якої запропоновано декілька сотень варіантів зображення у вигляді таблиць, геометричних фігур, аналітичних кривих тощо. Найчастіше використовують дві форми таблиць – скорочену та розгорнуту, – які містять усі відомі елементи і мають місця для поки що невідкритих.

Кожен елемент посідає в періодичній таблиці певну клітинку, в якій зазначено символ та назву елемента, його порядковий номер, відносну атомну масу, а для радіоактивних елементів у квадратних дужках наведено масове число найбільш стабільного або доступного ізотопу (рис. 3.5а). В сучасних таблицях часто наводяться й деякі інші довідкові відомості: густина, температури кипіння та плавлення простих речовин тощо (рис. 3.5б).



<p>Символ елемента</p> <p>Порядковий номер елемента</p> <p><b>Rb</b> 37</p> <p>Рубідій</p> <p>85,468</p> <p>Назва елемента</p> <p>Відносна атомна маса</p> <p>Розподіл електронів по енергетичних рівнях</p> <p><i>а</i></p>	<p>Порядковий номер</p> <p>Хімічний символ</p> <p>Відносна атомна маса</p> <p>Температура кипіння, °C</p> <p>Температура плавлення, °C</p> <p>Електронна конфігурація</p> <p><i>б</i></p>	<table border="1"> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;"><b>H</b></td> <td rowspan="2" style="vertical-align: middle;">Густина, г/см<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">1.0079</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">-259</td> <td style="text-align: center;">0.071</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">-253</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">1s<sup>1</sup></td> <td></td> </tr> </table>	<b>H</b>		Густина, г/см <sup>3</sup>	1.0079		-259	0.071		-253			1s <sup>1</sup>		
<b>H</b>		Густина, г/см <sup>3</sup>														
1.0079																
-259	0.071															
-253																
1s <sup>1</sup>																

Рисунок 3.5 – Типові варіанти клітинок в періодичній таблиці Д.І.Менделєєва

### 3.2.1 ПЕРІОДИ

Основними структурними одиницями періодичної системи є періоди і групи – природні сукупності, на які поділяються хімічні елементи за електронними структурами.

**Період** – це горизонтальний послідовний ряд елементів, в атомах яких електрони заповнюють однакову кількість енергетичних рівнів.

Номер періоду збігається з номером зовнішнього квантового рівня. Наприклад, елемент Кальцій ( $4s^2$ ) знаходиться у четвертому періоді, тобто його атом має чотири енергетичні рівні, а валентні електрони перебувають на зовнішньому, четвертому рівні. Різниця у послідовності заповнення як зовнішніх, так і більш близьких до ядра електронних шарів пояснює причину різної довжини періодів.

У атомів *s*- і *p*-елементів йде забудова зовнішнього рівня, у *d*-елементів – другого ззовні, а у *f*-елементів – аж третього ззовні енергетичного рівня.

Тому відмінність у властивостях найбільш чітко виявляється у сусідніх *s*- чи *p*-елементів. У *d*- і особливо *f*-елементів одного й того самого періоду відмінність у властивостях менш значна.

Як вже згадувалося, за ознакою того енергетичного підрівня, що забудовується електронами, елементи об'єднуються в *електронні родини*. Наприклад, у IV–VI періодах знаходяться родини, які містять по десять *d*-елементів (рис.3.3): 3*d*-родина (Sc–Zn), 4*d*- родина (Y–Cd), 5*d*- родина (La, Hf–Hg). У шостому і сьомому періодах по чотирнадцять елементів складають *f*-родини: 4*f*-родину (Ce–Lu), яка носить назву *лантаноїдної*, і 5*f*-родину (Th–Lr) – *актиноїдів* (рис.3.4). Ці родини розміщують під періодичною таблицею.

Перші три періоди називаються *малими*, а елементи другого і третього періодів – ще й *типовими*, оскільки їхні властивості є основою для розподілу всіх інших елементів на вісім груп. Усі інші періоди, включаючи і сьомий, незавершений, називаються *великими*.

Усі періоди, крім першого, починаються з лужних металів (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і закінчуються, за винятком сьомого, незавершеного, інертними елементами (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Лужні метали мають одну й ту саму зовнішню електронну конфігурацію  $ns^1$ , де *n* – номер періоду.

Інертні елементи, крім Гелію ( $1s^2$ ), теж мають однакову будову зовнішнього електронного шару:  $ns^2np^6$ , тобто є електронними аналогами.

Розглянута закономірність дає можливість дійти до висновку:

*Періодичне повторення однакових електронних конфігурацій зовнішнього електронного шару є причиною подібності фізичних і хімічних властивостей у елементів-аналогів, тому що саме зовнішні електрони атомів переважно визначають їх властивості.*

У **малих типових періодах** із збільшенням порядкового номера спостерігається поступове зменшення металічних і зростання неметалічних властивостей, оскільки збільшується кількість валентних електронів на зовнішньому енергетичному рівні. Наприклад, атоми усіх елементів третього періоду мають по три електронних шари. Будова двох внутрішніх шарів однакова для всіх елементів третього періоду ( $1s^22s^22p^6$ ), а будова зовнішнього, третього, шару різна. При переході від кожного попереднього елемента до кожного наступного заряд ядра атома зростає на одиницю і відповідно збільшується кількість зовнішніх електронів. Внаслідок цього їх притягання до ядра посилюється, а радіус атома зменшується. Це приводить до послаблення металічних властивостей і зростання неметалічних.

Третій період починається дуже активним металом Натрієм ( ${}_{11}\text{Na}: \dots 3s^1$ ), за яким йде дещо менш активний Магній ( ${}_{12}\text{Mg}: \dots 3s^2$ ). Обидва ці метали належать до 3s-родини. Перший p-елемент третього періоду Алюміній ( ${}_{13}\text{Al}: \dots 3s^23p^1$ ), металічна активність якого менша, ніж у Магнію, має амфотерні властивості, тобто в хімічних реакціях може поводити себе і як неметал. (Ознаки алюмінію як неметалу виявляються в його здатності взаємодіяти з лугами і входити до складу кислотних залишків солей). Далі ідуть неметали Силіцій ( ${}_{14}\text{Si}: \dots 3s^23p^2$ ), Фосфор ( ${}_{15}\text{P}: \dots 3s^23p^3$ ), Сульфур ( ${}_{16}\text{S}: \dots 3s^23p^4$ ), Хлор ( ${}_{17}\text{Cl}: \dots 3s^23p^5$ ). Їх неметалічні властивості посилюються від Si до Cl, який є активним неметалом. Період закінчується інертним елементом Аргоном ( ${}_{18}\text{Ar}: \dots 3s^23p^6$ ).

*У межах одного періоду властивості елементів змінюються поступово, а при переході від попереднього періоду до наступного спостерігається різке змінювання властивостей, оскільки починається забудова нового енергетичного рівня.*

Поступовість змінювання властивостей характерна не лише для простих речовин, а й для складних сполук, як це подано в табл.3.2.

У **великих періодах** металічні властивості послаблюються більш повільно. Це пов'язано з тим, що, починаючи з четвертого періоду, з'являються десять перехідних d-елементів, у яких забудовується не зовнішній, а другий ззовні d-підрівень, а на зовнішньому шарі d-елементів перебувають один або два s-електрони, які й визначають певною мірою властивості цих елементів. Таким чином, для d-елементів закономірність дещо ускладнюється. Наприклад, у п'ятому періоді металічні властивості поступово зменшуються від лужного Rb, досягають мінімальної сили у металів родини платини (Ru, Rh, Pd). Однак після неактивного Ag Аргентуму розміщується Кадмій Cd, у якого спостерігається стрибкоподібне зростання металічних властивостей. Далі із зростанням порядкового номера елемента з'являються і поступово посилюються неметалічні властивості до типового неметалу Йоду. Закінчується цей період, як і усі попередні, благородним газом. Періодична зміна властивостей елементів усередині великих періодів дає змогу розділити їх на два ряди, у яких друга частина періоду повторює першу.



Таблиця 3.2 – Деякі властивості елементів третього періоду та їхніх сполук

<i>Електронна родина</i>	<i>s-Елементи</i>		<i>p-Елементи</i>					
<i>Символ елемента</i>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
<i>Заряд ядра атома</i>	+11	+12	+13	+14	+15	+16	+17	+18
<i>Зовнішня електронна конфігурація</i>	3s <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
<i>Атомний радіус, нм</i>	0,189	0,160	0,143	0,118	0,110	0,102	0,099	0,054
<i>Максимальна валентність</i>	I	II	III	IV	V	VI	VII	-
<i>Вищі оксиди та їх властивості</i>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	
	Основні властивості		Амфотерні властивості	Кислотні властивості				
<i>Гідрати оксидів (основи чи кислоти)</i>	<b>NaOH</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>HClO<sub>4</sub></b>	
	Луг	Слабка основа	Амфотерний гідроксид	Слабка кислота	Кислота середньої сили	Сильна кислота	Сильна кислота	
<i>Сполуки з Гідрогеном</i>	<b>NaN</b>	<b>MgH<sub>2</sub></b>	<b>AlH<sub>3</sub></b>	<b>SiH<sub>4</sub></b>	<b>PH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>HCl</b>	
	Тверді солеподібні речовини				Газоподібні речовини			

### 3.2.2 ГРУПИ

Вертикальні стовпчики елементів у періодичній таблиці – *групи складаються із підгруп: головної і побічної*, які іноді позначаються літерами А і Б відповідно. До складу головних підгруп входять s- і p-елементи, а до складу побічних – d- і f-елементи великих періодів.

*Головна підгрупа – це сукупність елементів, що розміщується в періодичній таблиці вертикально і має однакову конфігурацію зовнішнього електронного шару в атомах.*

Як впливає з наведеного визначення, *положення елемента в головній підгрупі визначається загальною кількістю електронів (s- і p-) зовнішнього енергетичного рівня, яка дорівнює номеру групи*. Наприклад, Сульфур (S: ...3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>), в атомі якого на зовнішньому рівні міститься шість електронів, належить до головної підгрупи шостої групи, Аргон (Ar: ...3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>) – до головної підгрупи восьмої групи, а Стронцій (Sr: ...5s<sup>2</sup>) – до ІА-підгрупи. *Елементи однієї підгрупи характеризуються подібністю хімічних властивостей*. Як приклад розглянемо елементи ІА-VІІА-підгруп (табл.3.3).

Таблиця 3.3 – Деякі характеристики елементів ІА- і VІІА –підгруп

Період	Підгрупа ІА				Підгрупа VІІА			
	Символ елемента	Заряд ядра	Радіус атома, нм	Зовнішня електронна конфігурація	Символ елемента	Заряд ядра	Радіус атома, нм	Зовнішня електронна конфігурація
II	Li	+3	0,155	2s <sup>1</sup>	F	+9	0,064	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
III	Na	+11	0,189	3s <sup>1</sup>	Cl	+17	0,099	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>
IV	K	+19	0,236	4s <sup>1</sup>	Br	+35	0,114	4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>
V	Rb	+37	0,248	5s <sup>1</sup>	I	+53	0,133	5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>
VI	Cs	+55	0,268	6s <sup>1</sup>	At	+85	0,140	6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>
VII	Fr	+87	0,280	7s <sup>1</sup>	-	-	-	-

Із зростанням заряду ядра збільшується кількість електронних шарів і радіус атома, але кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні залишається сталою: для лужних металів (підгрупа ІА) – один, а для галогенів (підгрупа VІІА) – сім. Оскільки ж саме зовнішні електрони найбільш суттєво впливають на хімічні властивості, то зрозуміло, що кожна із розглянутих груп елементів-аналогів має подібні властивості.

Але у межах однієї підгрупи поряд із подібністю властивостей спостерігається їх деяке змінювання. Так, елементи підгрупи ІА усі, крім H, – активні метали. Але із зростанням радіуса атома і кількості електронних шарів, що екранують вплив ядра на валентні електрони, металічні властивості посилюються. Тому Fr більш активний метал, ніж Cs, а Cs – більш активний, ніж Rb і т.д. А в підгрупі ІА з тієї ж причини послаблюються неметалічні властивості елементів при зростанні порядкового номера. Тому F – більш активний неметал порівняно із Cl, а Cl – більш активний неметал порівняно з Br і т.д.

**Побічна підгрупа Б** – це сукупність елементів, що розміщуються в періодичній таблиці вертикально і мають однакову кількість валентних електронів за рахунок забудови зовнішнього s- і другому ззовні d-енергетичних підрівнів.

Усі елементи побічних підгруп належать до d-родин. Ці елементи іноді називають **перехідними металами**. В побічних підгрупах властивості змінюються більш повільно, оскільки в атомах d-елементів електрони забудовують другий ззовні енергетичний рівень, а на зовнішньому рівні перебувають лише два електрони або один.

*Положення перших п'яти d-елементів (підгрупи ІІВ-VІВ) кожного періоду можна визначити за допомогою суми зовнішніх s-електронів і d-електронів другого ззовні рівня*. Наприклад, з електронної формули Скандію (Sc: ...4s<sup>2</sup>3d<sup>1</sup>) видно, що він розміщується в побічній підгрупі (оскільки є d-елементом) третьої групи (оскільки сума валентних електронів дорівнює трьом); Манган (Mn: ...4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup>) розміщується в побічній підгруп сьомої групи.

Положення останніх двох елементів кожного періоду (підгрупи ІБ і ІІБ) можна визначити за кількістю електронів на зовнішньому рівні, оскільки в атомах цих елементів передзовнішній рівень є повністю завершеним, Так, Ag ( $5s^15d^{10}$ ) розміщується в побічній підгрупі першої групи, Zn ( $4s^23d^{10}$ ) – в побічній підгрупі другої групи.

Тріади Fe-Co-Ni, Ru-Rh-Pd та Os-Ir-Pt розміщені в побічній підгрупі восьмої групи. Ці тріади утворюють дві родини: заліза і платиноїдів. Крім зазначених родин окремо виділяють родину лантанойдів (чотирнадцять 4f-елементів) і родину актиноїдів (чотирнадцять 5f-елементів). Ці родини належать до побічної підгрупи третьої групи.

Зростання металічних властивостей елементів у підгрупах згори вниз, а також зменшення цих властивостей у межах одного періоду зліва направо зумовлюють появлення в періодичній системі діагональної закономірності. Так, Be дуже подібний до Al, B – до Si, Ti – до Nb. Це яскраво виявляється у тому, що в природі ці елементи утворюють подібні мінерали. Наприклад, у природі Ti завжди буває з Nb, утворюючи мінерали – титаноніобати.

### 3.3 ПЕРІОДИЧНІСТЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ

Усі властивості елементів, які визначаються електронною оболонкою атома, закономірно змінюються у періодах і групах періодичної системи. Але оскільки у ряду елементів-аналогів електронні структури не тотожні, а лише подібні, то при переході від одного елемента до іншого у підгрупах спостерігається не просте повторення властивостей, а їх більш менш чітко виражене закономірне зміння.

Хімічна природа елемента зумовлюється здатністю його атома віддавати або приєднувати електрони, що кількісно характеризується енергією йонізації, спорідненістю до електрона і електронегативністю та залежить від радіуса атома.

#### 3.3.1 АТОМНІ ТА ЙОННІ РАДІУСИ

Внаслідок хвильового характеру руху електрона атом не має чітко окреслених границь, тому *виміряти абсолютне значення розміру атома неможливо*.

Останнім часом поширилося поняття про орбітальні радіуси. **Орбітальний радіус** – це відстань від ядра до найбільш віддаленого від нього максимуму розподілу електронної густини. Тому атом в основному стані може мати тільки один орбітальний радіус, а у збудженому – практично безліч значень  $r_{\text{орб}}$ . Практично мають справу з радіусами атомів, які сполучені один із одним тим чи іншим типом хімічного зв'язку. Такі радіуси розглядають як **ефективні**, тобто ті, що виявляють себе у дії. Ефективні радіуси визначають при вивченні будови молекул і кристалів (рис.3.6).

З цієї причини значення атомних радіусів, що наводяться в різних довідникових виданнях, інколи суттєво відрізняються. Однак незважаючи на розбіжності у величинах атомних радіусів для одного і того ж самого елемента, зберігається загальна закономірність, що відображає залежність атомних радіусів від заряду ядра атома  $Z$  і має періодичний характер (рис. 3.7).

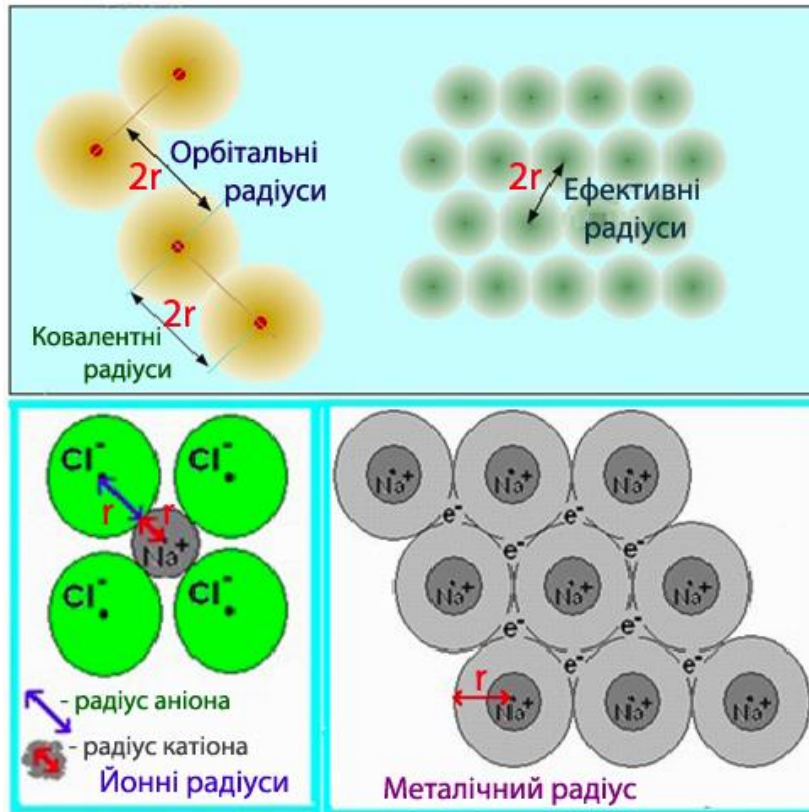


Рисунок 3.6 – Різновиди атомних радіусів

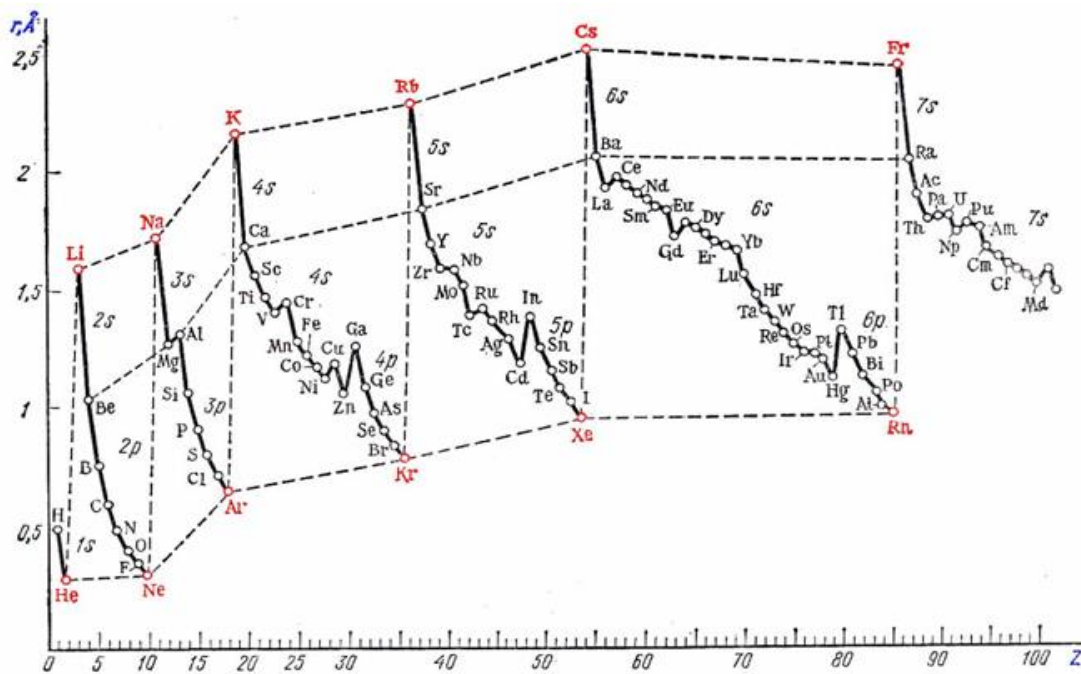


Рисунок 3.7 – Залежність орбітальних радіусів  $r$  ( $1\text{\AA}=10^{-10}\text{м}$ ) елементів від порядкового номера  $Z$

У межах одного періоду із підвищенням  $Z$  спостерігається тенденція до зменшення розмірів атомів (рис. 3.8). Це пояснюється зростаючим притяганням електронів зовнішнього шару до ядра в міру збільшення його заряду.

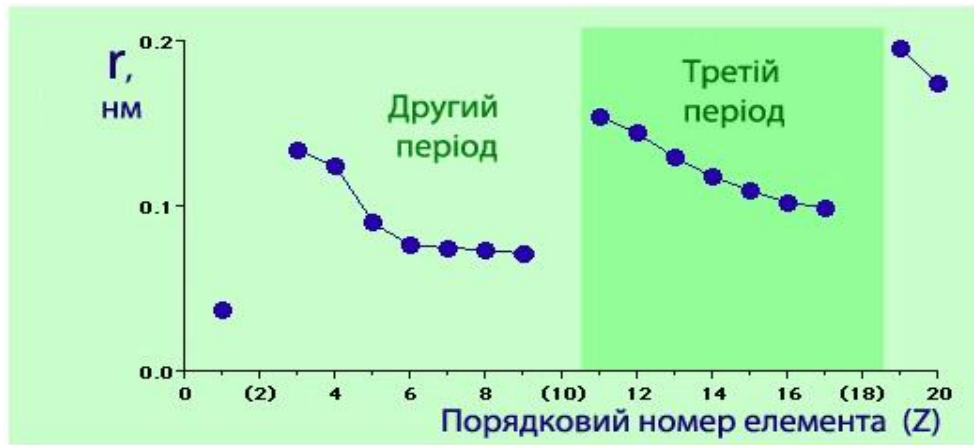


Рисунок 3.8 – Періодичність змінення атомних радіусів залежно від заряду ядра для елементів малих періодів

При переході від попереднього до наступного періоду атомні радіуси збільшуються, оскільки починається забудова нового енергетичного рівня, більш віддаленого від ядра. У результаті у межах головних підгруп розміри атомів збільшуються із зростанням зарядів ядер. У побічних підгрупах розміри атомів змінюються меншою мірою, особливо для перехідних d-металів п'ятого і шостого періодів, для яких радіуси атомів приблизно однакові (рис.3.9). Це пояснюється тим, що збільшення радіусів за рахунок збільшення кількості квантових рівнів при переході від п'ятого до шостого періоду компенсується **лантанойдним стисненням** (зменшенням атомних радіусів елементів від  $_{57}\text{La}$  до  $_{71}\text{Lu}$ ), яке викликане заповненням 4f-підрівня. Завдяки цьому d-елементи-аналоги п'ятого і шостого періодів мають особливо близькі властивості. Так, у ШВ-підгрупі (Ti-Zr-Hf) в останніх двох елементів радіуси однакові (0,145 нм), тому вони дуже подібні між собою за фізичними та хімічними властивостями і значно відрізняються від Титану, радіус якого дорівнює 0,132нм.

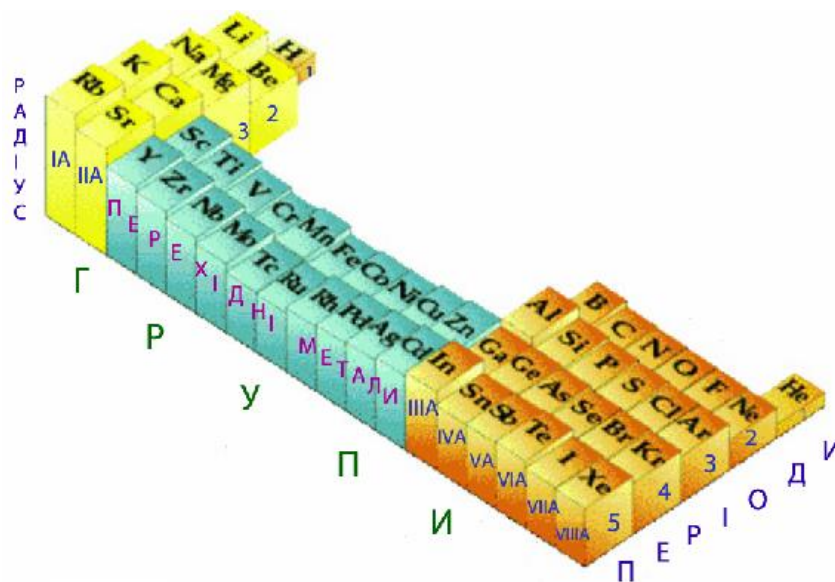


Рисунок 3.9 – Порівняння характеру змінювання атомних радіусів для елементів головних і побічних підгруп, що містять перехідні d-метали



Втрата атомом електронів приводить до зменшення його ефективних розмірів, а приєднання надлишкових електронів – до збільшення (рис. 3.10). Тому радіус позитивно зарядженого йона (катиона) завжди менший, а радіус негативно зарядженого йона (аніона) завжди більший за радіус відповідного електронейтрального атома. Так, радіус атома Калію дорівнює 0,236нм, а радіус йона Калію  $K^+$  – 0,133нм, радіуси атома Хлору та йона Хлору  $Cl^-$  відповідно дорівнюють 0,099 і 0,181нм.

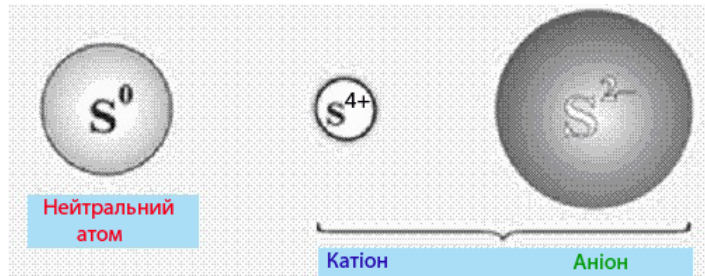


Рисунок 3.9 – Порівняння розмірів нейтрального атома і позитивно та негативно заряджених іонів – катиона і аніона

При цьому радіус йона тим сильніше відрізняється від радіуса електронейтрального атома, чим більший заряд йона. Наприклад, радіуси атома Хрому і йонів  $Cr^{2+}$  і  $Cr^{3+}$  дорівнюють відповідно 0,127, 0,083 і 0,064нм.

У межах однієї підгрупи радіуси йонів однакового заряду зростають із збільшенням заряду ядра, як це наочно видно при якісному співставленні розмірів катионів, утворених, наприклад, елементами ІА-підгрупи  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ , або аніонів, утворених елементами ІІА-підгрупи  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  (рис.3.11).

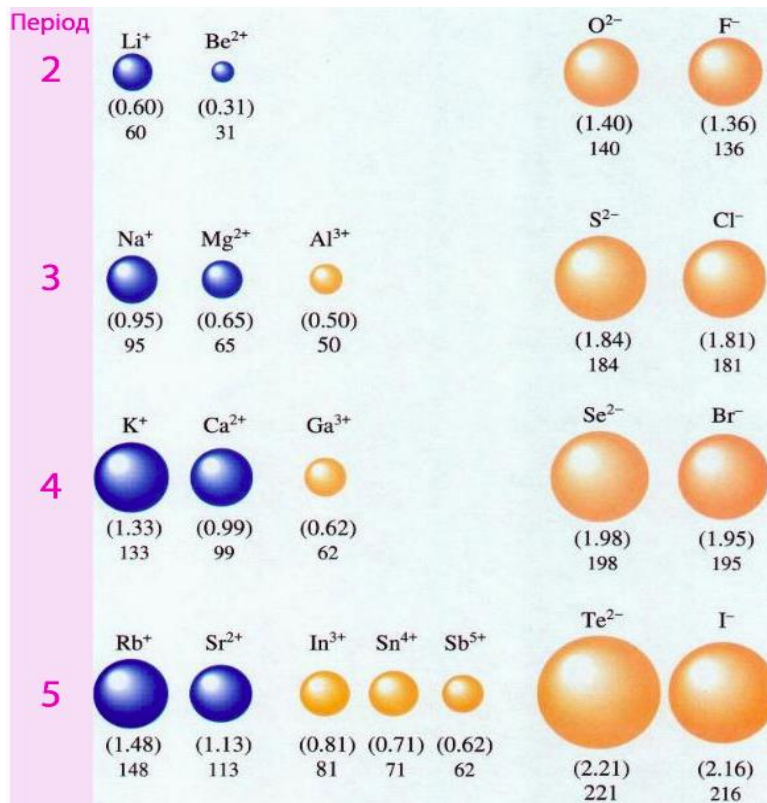


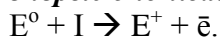
Рисунок 3.11 – Порівняння радіусів позитивно і негативно заряджених йонів елементів 2-5 періодів; на рис. у дужках наведені розміри радіусів в ангстремах ( $1\text{\AA}=10^{-10}\text{м}$ ), а під ними – у пікометрах ( $1\text{пм}=10^{-12}\text{м}$ )

Така закономірність пояснюється збільшенням кількості електронних шарів і збільшенням віддалення зовнішніх електронів від ядра.

### 3.3.2 ЕНЕРГІЯ ЙОНІЗАЦІЇ

Видалення електрона із незбудженого атома при перетворенні його в позитивно заряджений йон – це процес завжди ендоенергетичний (тобто такий, що проходить при поглинанні енергії), тому для його здійснення необхідно докласти певну енергію.

*Мінімальна енергія, що потрібна для відриву електрона від незбудженого атома, називається енергією іонізації  $I$ :*



де символами  $E$  і  $E^+$  позначені відповідно нейтральний атом і позитивно заряджений йон (катіон) деякого елемента,  $I$  – енергія іонізації,  $\bar{e}$  – електрон.

Енергія іонізації вимірюється у [кДж/моль] чи [eV/атом]. 1 eV (електронвольт) – це енергія, яку набуває електрон у прискорюючому електричному полі з різницею потенціалів 1В;  $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж, у перерахунку на 1 моль це відповідає енергії 96,5 кДж/моль. Енергію іонізації можна визначити шляхом бомбардування атомів електронами, прискореними в електричному полі.

*Та найменша напруга, при якій швидкість електронів стає достатньою для іонізації атома, називається потенціалом іонізації*

і вимірюється у вольтах. Значення енергії іонізації, виміряної в eV/атом, чисельно дорівнює потенціалу іонізації у вольтах.

Від багатоелектронного атома можна відірвати один, два і більше електронів. Відриву кожного електрона відповідає певне значення енергії іонізації  $I_1, I_2, \dots, I_n$ , при цьому завжди  $I_1 < I_2 < \dots < I_n$  (табл. 3.4), оскільки збільшення кількості відірваних електронів сприяє зростанню позитивного заряду йона, що утворюється. Однак зовнішні електрони відриваються від атома досить легко, тому що мають більш високу енергію, ніж електрони попереднього рівня, і їхній відрив потребує порівняно незначних витрат енергії. Але при переході до внутрішнього електронного шару енергія іонізації різко зростає. Отже, повністю заповнені енергетичні рівні (як у атомів елементів VIIA-підгрупи) виявляють підвищену стійкість.

Таблиця 3.4 – Потенціали послідовної іонізації  $I_n$  (кДж/моль) для атомів елементів третього періоду

Елемент	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$	$I_7$
Na	495,8	4564	—	—	—	—	—
Mg	737,7	1451	7730	—	—	—	—
Al	577,6	1817	2744	11600	—	—	—
Si	786,5	1577	3228	4350	16100	—	—
P	1011,8	1904	2910	4950	6270	21200	—
S	999,6	2253	3380	4565	6950	8490	27000
Cl	1251,2	2296	3850	5160	6560	9360	11000
Ar	1520,6	2666	3946	5770	7230	8780	12000

Енергія іонізації залежить від величини заряду ядра, відстані між ядром і зовнішнім електроном, екрануючим ефектом внутрішніх електронних шарів, електронної конфігурації



атома. Взагалі можна сказати, що величина енергії йонізації залежить від положення елемента в періодичній системі і змінюється як у межах груп, так і в межах періодів. Енергія відриву першого електрона від атома залежно від порядкового номера елемента змінюється періодично (рис.3.12).

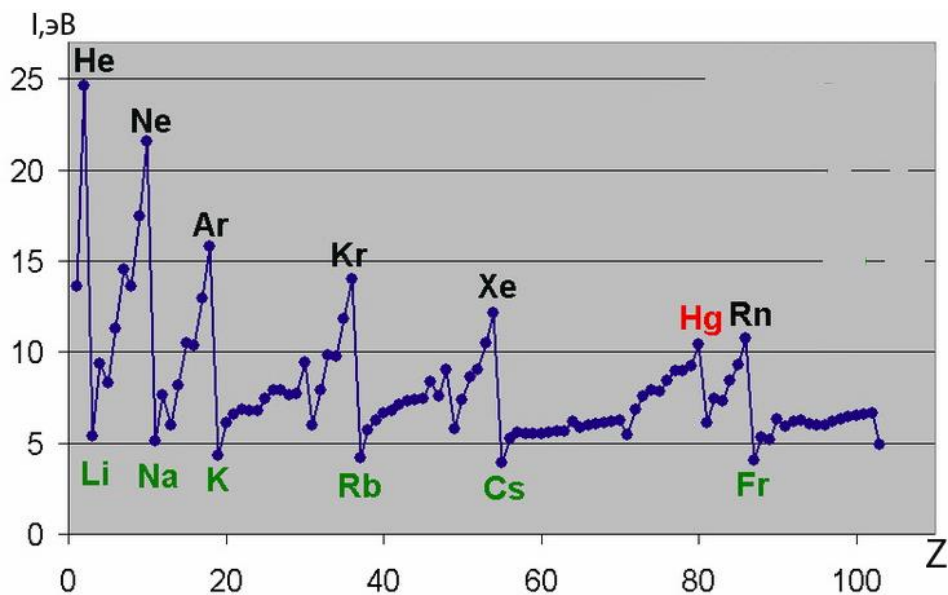


Рисунок 3.12 – Залежність першого потенціалу йонізації  $I_1$  атома від порядкового номера  $Z$  елемента

У елементів одного й того самого періоду при переході від лужного металу до благородного газу заряд ядра зростає, а радіус атома зменшується. Тому енергія йонізації поступово збільшується, а металічні властивості послаблюються. Але загальна тенденція до зростання енергії йонізації у межах періоду в деяких випадках порушується. Так, енергії йонізації атомів Be і N вище, ніж у B і O, що розміщені за ними; аналогічне явище спостерігається й у третьому періоді при переході від Mg до Al і від P до S. При цьому підвищені значення потенціалів йонізації спостерігаються або у атомів з повністю забудованим зовнішнім s-підрівнем (Be, Mg), або у атомів з рівно наполовину забудованим p-підрівнем (N, P). Це один із доказів положення, згідно з яким *підвищену енергетичну стійкість мають електронні конфігурації з повністю ( $s^2$ ,  $p^6$ ,  $d^{10}$ ) чи рівно наполовину ( $p^3$ ,  $d^5$ ) забудованими підрівнями.*

Енергія йонізації в рядах d-елементів змінюється мало. Це пояснюється тим, що збільшення заряду ядра компенсується екранувальною дією електронів, розміщених на внутрішніх енергетичних рівнях.

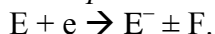
У межах підгруп періодичної системи збільшення порядкового номера елемента супроводжується збільшенням розміру атома. Збільшення заряду ядра в підгрупах менше впливає на зв'язок зовнішнього електрона з ядром, ніж збільшення розміру атома і числа екранувальних електронів. Тому в межах підгруп s- і p-елементів зв'язок зовнішнього електрона з ядром зменшується, що приводить до зменшення енергії йонізації і посилення металічних властивостей. Виняток становлять підгрупи d-елементів, у межах яких при переході від 3d- до 5d-елементів енергія йонізації збільшується.

*Величина енергії йонізації може характеризувати металічні властивості елемента: вони тим вищі, чим менше значення  $I$ .* Енергія йонізації може бути також кількісною характеристикою відновної активності елемента.

### 3.3.3 СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНА

Деякі нейтральні атоми можуть приєднувати електрони – така властивість називається *спорідненістю до електрона*. Якщо при цьому виділяється енергія, то утворюються стійкі негативно заряджені йони, а якщо енергія поглинається, то утворюються нестійкі негативно заряджені йони. Кількісною мірою спорідненості до електрона є *енергія спорідненості*. Однак на практиці характеризуючи енергію спорідненості до електрона звичайно не використовують слово «енергія», обмежуючись спрощеним терміном «спорідненість до електрона».

**Енергією спорідненості до електрона  $F$**  називається енергетичний ефект процесу приєднання електрона до нейтрального атома з перетворенням його в негативно заряджений йон:



де символами  $E$  і  $E^-$  позначені відповідно нейтральний атом і негативно заряджений йон (аніон) деякого елемента,  $F$  – спорідненість до електрону,  $e$  – електрон. Вимірюється спорідненість до електрона тими самими одиницями, що й енергія йонізації: [кДж/моль] чи [eВ/атом].

Величина енергії спорідненості до електрона  $F$  для атомів елементів має періодичну залежність від заряду ядра атома (рис. 3.13).



Рисунок 3.13 – Залежність енергії спорідненості до електрона  $F$  від порядкового номера елемента  $Z$

Спорідненість до електрона залежить від електронної конфігурації атома та його хімічних властивостей. Найбільшу спорідненість до електрона мають р-елементи сьомої групи (F, Cl, Br, I), а найменші і навіть від'ємні значення – атоми з конфігураціями  $s^2$  (Be, Mg),  $s^2p^6$  (Ne, Ar) або  $p^3$  (N, P) (рис.3.14).

Спорідненість до електрона атомів металів близька до нуля, тобто приєднання електронів до їх атомів енергетично невигідне. Спорідненість до електрона атомів неметалів має додатне значення, тобто цей процес енергетично вигідний.

Приєднання одного електрона до атомів O, S, C та деяких інших супроводжується виділенням енергії. Таким чином, для цих елементів сили притягання до ядра додаткового електрона переважають над силами відштовхування між додатковим електроном і електронною оболонкою атома. Приєднання подальших електронів, тобто двох, трьох і більше, до атома

згідно з квантово-механічними розрахунками неможливо. Тому одноатомні багатозарядні аніони ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ) у вільному стані існувати не можуть.

Величина спорідненості до електрона може бути кількісною характеристикою окисної активності елемента.

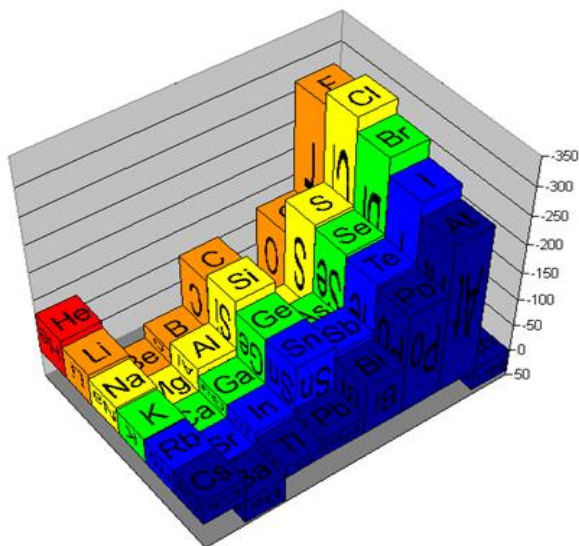


Рисунок 3.14 – Порівняння величин енергії спорідненості до електрона для s- і p-елементів

### 3.3.4 ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ

Один і той самий атом залежно від умов може приєднувати електрони, виявляючи спорідненість до них, або віддавати електрони атому іншого елемента, у якого спорідненість до електрона більша.

**Електронегативність (ЕН або  $\chi$ )** – це узагальнена функція, що характеризує здатність атома даного елемента відтягувати на себе електронну густину порівняно з атомами інших елементів тієї самої сполуки.

Позначається електронегативність символом ЕН або грецькою буквою  $\chi$  (вимовляється як  $\chi$ ). Термін «електронегативність» був введений американським хіміком Л.Полінгом, який склав першу шкалу електронегативностей (рис. 3.15), що охоплює значення від 0,7 для атомів Цезію до 4,0 для атомів Флуору – найбільш електронегативного елемента. Активні лужні та лужноземельні метали мають найменшу електронегативність (0,7-1,2), а и – найбільшу (4,0-2,5). Електронегативність типових неметалів знаходиться у середині загального інтервалу значень і, як правило, близька до 2. Електронегативність Гідрогену дорівнює 2,1.

Поняття електронегативності є умовним, воно дозволяє оцінити відносну активність елемента і здатність його атомів набувати негативного заряду. Очевидно, ця здатність залежить від енергії йонізації та спорідненості до електрона. Існує декілька способів оцінного розрахунку електронегативності. Відповідно до одного з них – за Маллікеном – електронегативність атома дорівнює напівсумі його першої енергії йонізації та спорідненості до електрона:

$$\chi = \frac{1}{2} (I_1 + F).$$

Поширено декілька шкал електронегативності (близько 20), в основу розрахунку яких покладені різні властивості речовин. Значення електронегативності різних шкал дещо відрізняється, але відносно розташування елементів у ряду електронегативностей приблизно однакове (рис. 3.16).

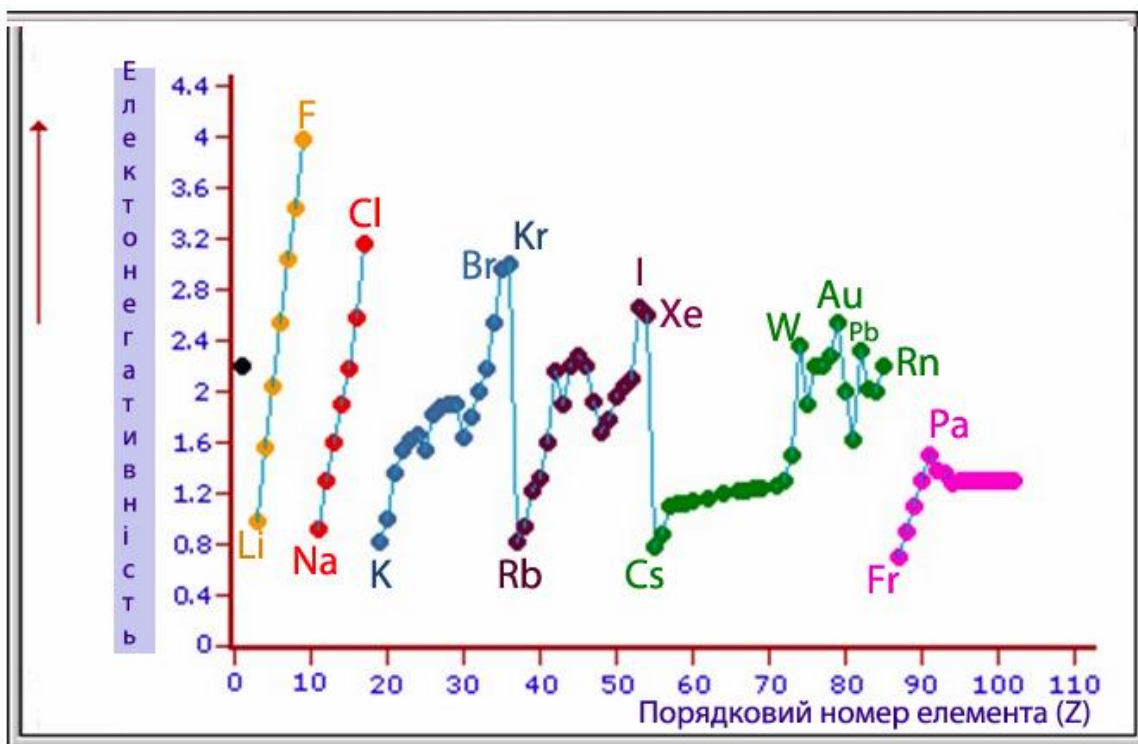


Рисунок 3.15 – Періодичність змінення електронегативності елементів (за шкалою Полінга)

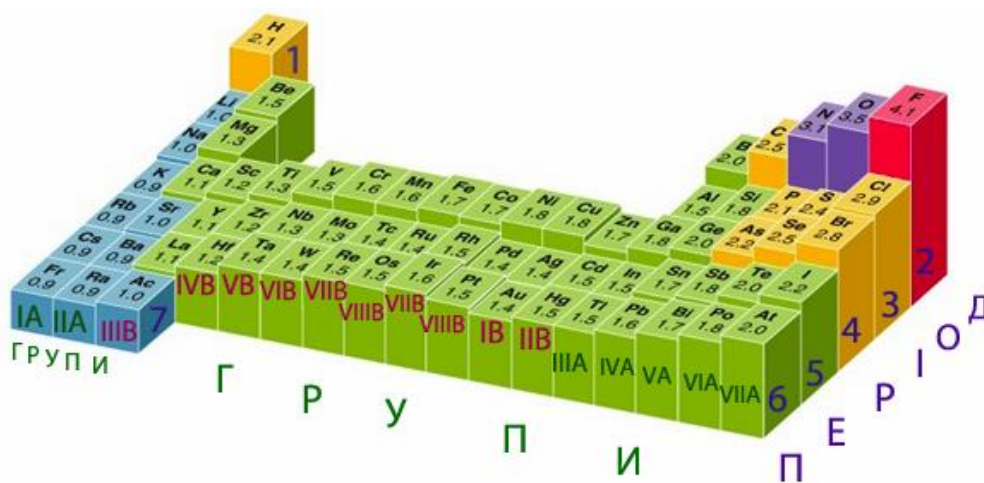


Рисунок 3.16 – Середні значення електронегативностей елементів

Слід зазначити, що *електронегативність певного елемента не є постійною*. На неї впливають різні фактори: валентний стан елемента, тип сполук, до вмісту якої він входить тощо. Але це поняття корисне для якісного пояснення властивостей елементів та їх сполук. У межах одного періоду із зростанням порядкового номера елемента спостерігається тенденція підвищення електронегативності, а в підгрупах – її зниження. Найменшими значеннями електронегативності характеризуються s-елементи першої групи, а найбільшими – p-елементи сьомої групи (рис.3.17).

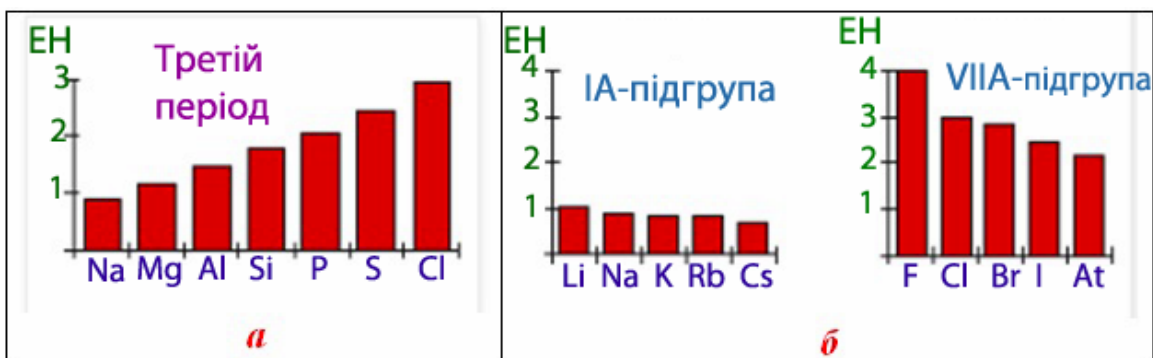


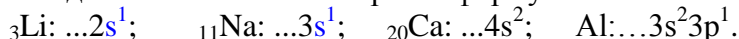
Рисунок 3.17 – Залежність електронегативності від порядкового номера елементу: а) при переході від металу до неметалу в межах періоду; б) для типових металів (IA-підгрупа) і типових неметалів (VIIA-підгрупа)

### 3.4 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

**Приклад 3.1.** Серед елементів Li, Ca, Na, Al виберіть електронні аналоги.

**Розв'язок.** Електронні аналоги мають однакову конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня.

У заданих елементів електронні формули зовнішніх шарів є такими:



З порівняння електронних формул видно, що тільки елементи Li і Na є аналогами, оскільки в їх атомах однакова електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня –  $ns^1$ , де  $n$  – номер періоду.

**Приклад 3.2.** На основі електронної формули елемента з порядковим номером 14 визначте:

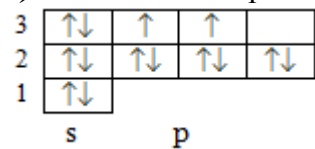
а) кількість енергетичних рівнів в атомі; б) кількість валентних електронів; в) кількість неспарених електронів на зовнішньому рівні; г) належність до електронної родини.

**Розв'язок.** Електронна оболонка атома хімічного елемента з порядковим номером 14 складається з чотирнадцяти електронів, розподіл яких відбувається згідно з принципом мінімуму енергії та принципом Паулі та відповідає електронній формулі  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , з якої можна зробити такі висновки:

а) електрони в атомі розміщуються на трьох енергетичних рівнях, оскільки найбільше значення головного квантового числа  $n=3$ ;

б) в атомі міститься чотири валентних електрони, два з яких знаходяться на  $s$ -, а два – на  $p$ -підрівні ( $3s^2 3p^2$ );

в) кількість неспарених електронів дорівнює двом, як це видно з електронно-графічної схеми:

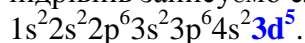


г) елемент з порядковим номером 14 належить до  $p$ -електронної родини, тому що формуючий (останній) електрон розміщується на  $p$ -підрівні зовнішнього енергетичного рівня.

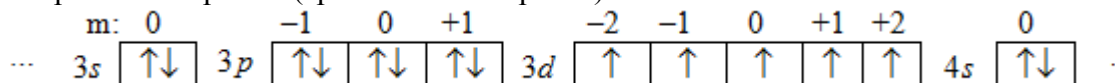
**Приклад 3.3.** Складіть електронну формулу і електронно-графічну схему двох зовнішніх енергетичних рівнів атома хімічного елемента з порядковим номером 25. Вкажіть: до якої електронної родини належить цей хімічний елемент; чи є він металом або неметалом. Наведіть набір квантових чисел для формуючого електрона.



**Розв'язок.** Згідно із законом Мозлі порядковий номер елемента 25 вказує на кількість протонів у ядрі (і одночасно на заряд ядра), а з урахуванням електронейтральності атома – й на кількість електронів на електронній оболонці атома. На основі правил заповнення енергетичних рівнів і підрівнів записуємо електронну формулу для атома елемента №25:



Беручи до уваги правило Гунда, складаємо електронно-графічну схему для двох зовнішніх енергетичних рівнів (третього і четвертого):



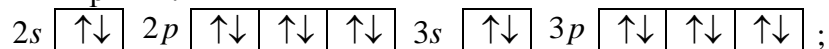
Формуючий електрон розміщується на 3d-підрівні, а на зовнішньому рівні знаходиться тільки два електрони, тому елемент з порядковим номером 25 є металом.

Набір квантових чисел для формуючого електрона ( $3d^5$ ) є таким: головне квантове число  $n=3$  (розміщується на третьому рівні), орбітальне квантове число  $l=2$  (розміщується на d-підрівні), магнітне квантове число  $m=+2$  (як видно з електронно-графічної схеми), спінове квантове число  $s=+1/2$  (оскільки електрон неспарений).

**Приклад 3.4.** Складіть електронну формулу і електронно-графічну схему двох зовнішніх енергетичних рівнів для таких частинок: а) атома Ar; б) йона  $S^{2-}$ ; в) йона  $K^+$ ; г) йона  $Zn^{2+}$ . Які з наведених частинок є ізоелектронними? Відповідь поясніть.

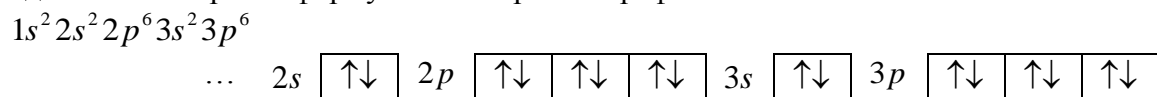
**Розв'язок.** Ізоелектронними називаються такі частинки, які мають однакову кількість електронів на електронній оболонці, що відображаються за допомогою однакових електронних формул і електронно-графічних схем.

**а)** Порядковий номер хімічного елемента Аргону (18) показує, що електронна оболонка атома Ar містить 18 електронів. Розміщення елемента Аргону у третьому періоді періодичної системи доводить про наявність трьох енергетичних рівнів, належність до восьмої групи – про кількість зовнішніх електронів (8), а розташування у головній підгрупі (VIIIА) свідчить, що Ar відноситься до р-електронної родини. Звідси випливає, що будова атома описується електронною формулою  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , якій відповідає електронно-графічна схема двох зовнішніх енергетичних рівнів:



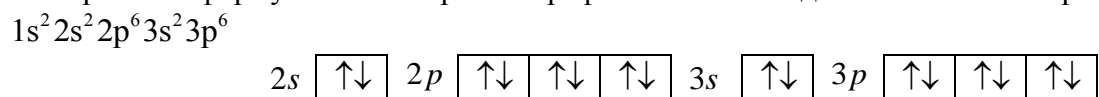
**б)** порядковий номер елемента Сульфуру S дорівнює 16, тому електронна формула атома S:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ .

Однак з урахуванням заряду йона  $S^{2-}$  ( $-2$ ) зрозуміло, що він містить на два електрона більше, ніж в атомі S, тобто  $16+2=18$ . Завдяки однаковій кількості електронів атом Ar і йон  $S^{2-}$  мають однакові електронні формули і електронно-графічні схеми:



тому йон  $S^{2-}$  є частинкою, ізоелектронною атому Ar;

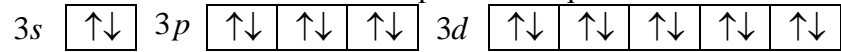
**в)** атом хімічного елемента Калію K, порядковий номер якого 19, має електронну оболонку з 19 електронів. Але йон  $K^+$  містить на один електрон менше, тобто 18, що відображається такими електронною формулою і електронно-графічною схемою двох зовнішніх енергетичних рівнів:



Отже, йон  $K^+$  є частинкою, ізоелектронною атому Ar;

з) йон  $Zn^{2+}$  (№ 30) має на два електрони менше, ніж атом Цинку, тобто кількість електронів в йоні  $Zn^{2+}$  дорівнює  $30-2=28$ . Розміщення цих електронів описується електронною формулою  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ ,

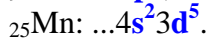
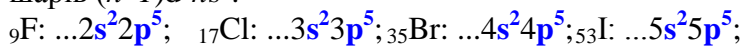
а електронно-графічна схема двох зовнішніх енергетичних рівнів йона  $Zn^{2+}$  має вигляд:



Отже йон  $Zn^{2+}$  не є частинкою, ізоелектронною атому Ar та йонам  $S^{2-}$  і  $K^+$ .

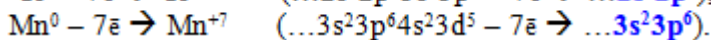
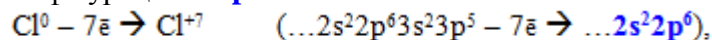
**Приклад 3.5.** Порівняйте електронні структури елементів підгрупи VIIA з електронною будовою елемента Мангану. Чим пояснити, що типовий неметал Cl і типовий метал Mn, які не є елементами-аналогами, розміщуються в одній групі періодичної системи Д.І.Менделєєва? Яку вищу валентність здатні виявляти ці елементи, в яких сполуках?

**Розв'язок.** Під час хімічної взаємодії найважливішу роль відіграють валентні електрони. В атомах s- і p-елементів валентними є s- і p-електрони зовнішнього шару, а в атомах d-елементів – у першу чергу зовнішні s-електрони і d-електрони другого зовні енергетичного рівня. З електронних формул елементів VIIA-підгрупи (галогенів) випливає, що ці елементи є електронними аналогами з однаковою конфігурацією валентних електронів ( $ns^2 np^5$ ) – на відміну від Мангану, для якого електронними аналогами будуть елементи зі структурою валентних шарів  $(n-1)d^5 ns^2$ :



Однакова кількість валентних електронів (сім) зумовлюють розміщення Cl і Mn в одній групі (VII) періодичної системи елементів, а різна структура валентних шарів – належність до різних підгруп: p-елемента Хлору – до головної (VIIA), а d-елемента Мангану – до побічної (VIIB).

Незважаючи на те, що Хлор є типовим неметалом (оскільки містить сім електронів на зовнішньому рівні), а Манган – типовим металом (має тільки два електрони на зовнішньому рівні), при переході у вищій ступінь окиснення (+7) їх атоми набувають однакової електронної конфігурації  $ns^2 np^6$ :



Однакова кількість валентних електронів в атомах Mn і Cl пояснює й однакову величину вищої валентності – VII. З цієї причини елементи Cl і Mn характеризуються однаковим кількісним співвідношенням складових частин у вищих оксидах ( $Cl_2O_7$  і  $Mn_2O_7$ ), відповідних їм гідроксидах (перхлоратна  $HClO_4$  і перманганатна  $HMnO_4$  кислоти) та солях (Калій *перхлорат*  $KClO_4$  і Калій *перманганат*  $KMnO_4$ ).

**Приклад 3.6.** У якого елемента а) Хлору чи Йоду – сильніше виражені неметалічні властивості; б) Калію чи Купруму – сильніше виражені металічні властивості? Відповідь пояснить.

**Розв'язок. а)** Елементи Хлор та Йод розміщені VIIA-підгрупі, отже, є електронними аналогами, проте Хлор знаходиться у III періоді та має три енергетичних рівня, а Йод – у V періоді, електронна оболонка атома Йоду складається з п'яти енергетичних рівнів. З цієї причини атомний радіус Хлору менший, ніж атомний радіус Йоду, тому спорідненість до електрона у Хлору більша, ніж у Йоду. Таким чином, неметалічні властивості у Хлору виражені сильніше, ніж у Йоду;

**б)** елементи Калій та Купрум розміщені в IV періоді та I групі, але Калій – у головній, а Купрум – у побічній підгрупі. Обидва елементи мають по одному електрону на зовнішньому енергетичному рівні, проте атом Купруму містить на десять електронів більше, ніж атом Калію. Причому ці електрони знаходяться на передзовнішньому d-підрівні, тобто значно ближче до



ядра, тому вони сильніше притягується до нього, що спричиняє помітному зменшенню атомного радіусу. Отже, атомний радіус Калію більший, ніж атомний радіус Купруму, тому значення енергії йонізації у Калію менше, ніж у Купруму. Таким чином, металічні властивості у Калію виражені більше, ніж у Купруму.

**Приклад 3.7.** Складіть формули і вкажіть хімічний характер вищих оксидів та відповідних гідроксидів для таких елементів: а) Na; б) Al; в) Cl.

**Розв'язок. а)** електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атома Na описується формулою  $3s^1$ , тому цей елемент виявляє у сполуках лише валентність I і утворює вищий оксид складу  $Na_2O$  і відповідний гідроксид  $NaOH$ ;

**б)** оскільки електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атома Al у збудженому стані  $3s^1 3p^2$ , то цей елемент у сполуках виявляє вищу валентність III, отже, формула вищого оксиду –  $Al_2O_3$ , а відповідного гідроксиду –  $Al(OH)_3$ ;

**в)** оскільки електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атома Cl у збудженому стані  $3s^1 3p^2 3d^3$ , то цей елемент у сполуках виявляє вищу валентність VII, тому формула вищого оксиду –  $Cl_2O_7$ , а відповідний гідроксид є оксигеновмісною кислотою і має формулу –  $HClO_4$ .

$Na_2O$  – основний оксид, а  $NaOH$  – сильна основа;  $Al_2O_3$  – амфотерний оксид, а  $Al(OH)_3$  – амфотерний гідроксид;  $Cl_2O_7$  – кислотний оксид, а  $HClO_4$  – сильна кислота.

**Приклад 3.8.** Виходячи із закономірностей періодичної системи дайте мотивовану відповідь, який з двох гідроксидів є сильнішою основою: а)  $Ca(OH)_2$  чи  $Ba(OH)_2$ ; б)  $Ca(OH)_2$  чи  $Zn(OH)_2$ ; в)  $Ca(OH)_2$  чи  $Fe(OH)_2$ ?

**Розв'язок.** На силу основи впливає активність металу, що входить до її складу, тому металічні властивості, у свою чергу, залежать від положення елемента в періодичній системі та, як наслідок, від електронної конфігурації зовнішніх рівнів, радіусу атома  $r$  і потенціалу йонізації  $I$ .

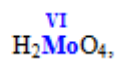
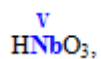
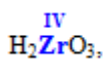
**а)** Ca і Ba є елементами-аналогами з однаковою будовою зовнішнього рівня  $ns^2$ , де  $n$  – номер зовнішнього рівня і одночасно номер періоду. Обидва елементи належать до однієї підгрупи (IIA), але Ca знаходиться у IV періоді, а Ba – у V, тому атом Ca має чотири електронних шари, а атом Ba – п'ять. Збільшення кількості електронних шарів позначається на радіусі атома ( $r_{Ca} < r_{Ba}$ ) і на величині потенціалу йонізації ( $I_{Ca} > I_{Ba}$ ). Отже металічні властивості більше виявляються Ba, тому основа  $Ba(OH)_2$  є сильнішою, ніж  $Ca(OH)_2$ ;

**б)** Ca і Zn знаходяться у четвертому періоді та одній групі, але в різних підгрупах: Ca – у головній, а Zn – у побічній. Як видно з електронної конфігурації, Ca ( $4s^2 3d^0$ ) належить до s-елементів, а Zn ( $4s^2 3d^{10}$ ) – до d-елементів. В атомі Zn завдяки додатковим десяти (у порівнянні з Ca) електронам на третьому енергетичному рівні відбувається сильніше притягання зовнішніх електронних шарів до ядра і стиснення радіусу, тому  $r_{Ca} > r_{Zn}$  і  $I_{Ca} < I_{Zn}$ . Тому Ca є активнішим металом, ніж Zn, а основа  $Ca(OH)_2$  – сильніша за  $Zn(OH)_2$ .

**в)** Ca і Fe – елементи четвертого періоду, але різних груп і підгруп: Ca – IIA, а Fe – VIIIВ. У межах одного періода спостерігається зменшення радіусу, збільшення потенціалу йонізації, послаблення металічних властивостей, тому гідроксид  $Ca(OH)_2$  є сильнішою основою, ніж  $Fe(OH)_2$ .

**Приклад 3.9.** На основі розміщення елемента в періодичній таблиці складіть формули кислот: цирконієвої, ніобієвої, молібденової та технецієвої, в яких елементи і перебувають у вищій валентності.

**Розв'язок.** Для більшості елементів вища валентність визначається номером групи, тому формули заданих кислот будуть такими:



**Приклад 3.10.** Складіть формули і зазначте хімічний характер оксидів для Хрома з валентностями  $\text{Cr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , а також формули відповідних гідроксидів.

**Розв'язок.** Для двохвалентного Хрому ( $\text{Cr}^{\text{II}}$ ) формула оксиду має вигляд  $\text{CrO}$ , для  $\text{Cr}^{\text{III}}$  –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , для  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  –  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Хімічний характер оксидів та їх гідроксидів залежить від валентності елемента: у міру підвищення валентності основні властивості послаблюються, з'являються амфотерні, а потім кислотні, які поступово посилюються. Тому зрозуміло, що оксид  $\text{CrO}$  виявляє основний характер, йому відповідає основа  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ . Оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  є амфотерним і відповідна йому основа  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  теж амфотерна. Оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  виявляє кислотні властивості, отже його гідроксид є кислотою: хроматною  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  чи дихроматною  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### 3.5 ВИСНОВКИ

Періодична система Д.І.Менделєєва стала природною класифікацією елементів, розміщення яких в періодичній таблиці визначається зарядом ядра атома і електронною конфігурацією валентних підрівнів атома.

Періодична таблиця, яка вважається графічним втіленням періодичного закону, складається з восьми груп і семи періодів. У межах головних підгруп розміщуються елементи-аналоги з однаковою будовою зовнішнього енергетичного рівня, а в побічних підгрупах – елементи, в яких повторюються конфігурації зовнішнього і другого ззовні електронного шару. В межах одного періоду відбувається заповнення електронами одного і того ж зовнішнього енергетичного рівня, номер якого збігається з номером періоду.

Відповідно до періодичного закону Д.І.Менделєєва властивості елементів і утворених ними простих і складних речовин перебувають у періодичній залежності, оскільки зумовлюються будовою атомів.

На підставі розглянутих закономірностей періодичність змінення деяких характеристик хімічних елементів можна спрощено узагальнити за допомогою схеми:

***В періоді у міру зростання заряду атомного ядра***

***(чи порядкового номера елемента)***

*зменшується атомний радіус;*

*збільшується енергія йонізації;*

*зменшується спорідненість до електрона;*

*збільшується електронегативність;*

*посилюються неметалічні властивості;*

*послаблюються металічні властивості.*

***В головних підгрупах у міру зростання заряду атомного ядра***

***(чи порядкового номера елемента)***

*збільшується атомний радіус;*

*зменшується енергія йонізації;*

*зменшується спорідненість до електрона;*

*зменшується електронегативність;  
 послаблюються неметалічні властивості;  
 посилюються металічні властивості;*

Періодичність закономірно повторюється при змінненні таких характеристик, як радіуси атомів, електронегативність, енергія йонізації, спорідненість до електрона, фізичні властивості та хімічні особливості простих речовин і сполук елементів.

Періодичний закон відіграв величезну роль у розвитку хімії та інших природничих наук. Періодичний закон є універсальним фундаментальним законом, оскільки він викриває загальні наукові закономірності, які реально діють у природі і тому протягом еволюції знань ніколи не втрачуть свого значення. Встановлено, що періодичності підлягає не тільки електронна будова атома, а й тонка структура атомних ядер, що свідчить про періодичний характер властивосте у світі елементарних частинок.

С часом роль періодичного закону не зменшується. Він став важливішою основою хімії та хімічних виробництв.

### **3.6 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄВА»**

#### **3.6.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ**

*Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний.*

<b>№</b>	<b>Зміст завдання і варіанти відповідей</b>	<b>Правильна відповідь</b>
<b>1.</b>	Вкажіть поняття, яке має таке визначення: <i>елементи, що розташовані в одній підгрупі та мають однакову структуру одного чи двох зовнішніх шарів і характеризуються подібними хімічними властивостями?</i> а) група; б) період; в) елементи-аналоги; г) орбіталь.	в) елементи-аналоги
<b>2.</b>	Яке визначення періодичного закону є вірним? а) властивості хімічних елементів та їх сполук залежать від їх агрегатного стану; б) властивості хімічних елементів та їх сполук залежать від розташування в земній корі; в) властивості хімічних елементів та їх сполук не залежать від заряду ядра атома; г) властивості хімічних елементів та їх сполук перебувають в періодичній залежності від заряду атомних ядер елементів.	г) властивості хімічних елементів та їх сполук перебувають в періодичній залежності від заряду атомних ядер елементів
<b>3.</b>	Вкажіть, причину внесення уточнення у формулювання періодичного закону, запропоноване Д.І.Менделєєвим, про залежність властивостей хімічних елементів та їх сполук від зарядів ядер атомів елементів.	г) тим, що головною кількісною характеристикою елемента є заряд

	а) відкриття електрона; б) розробка планетарної атомної моделі Резерфорду; в) залежність атомних мас елементів від ізотопного складу; г) тим, що головною кількісною характеристикою елемента є заряд атомного ядра, який згідно із законом Мозлі дорівнює порядковому номеру елемента.	атомного ядра, який згідно із законом Мозлі дорівнює порядковому номеру елемента
4.	Вкажіть поняття, яке має таке визначення: елементи, що розташовані в одній підгрупі та мають однакову структуру одного чи двох зовнішніх шарів і характеризуються подібними хімічними властивостями? а) група; б) період; в) елементи-аналоги; г) орбіталь.	в) елементи-аналоги
5.	Які з елементів: S, Br, I є електронними аналогами? а) S, I; б) S, Br; в) Br, I; г) електронні аналоги відсутні.	в) Br, I
6.	Вкажіть загальну електронну формулу елементів-аналогів Р і As: а) $ns^2np^3$ ; б) $nsnp^3$ ; в) $ns^2np^5$ ; г) $ns^1np^4$ .	а) $ns^2np^3$
7.	Виберіть правильне продовження такого твердження: <i>належність елемента до електронної родини визначається ...</i> а) кількістю валентних електронів; б) зарядом ядра атома; в) природою формуючого електрона; г) принципом мінімуму енергії.	в) природою формуючого електрона;
8.	До яких електронних родин належать відповідно елементи з такою електронною конфігурацією валентних шарів: $4s^23d^5$ ; $4s^24p^5$ ? а) s і s; б) s і p; в) d і p; г) p і p.	в) d і p
9.	В атомі якого елемента зовнішній енергетичний рівень має електронну конфігурацію $4s^24p^1$ ? а) Ga; б) Sc; в) Ge; г) As.	в) Ge
10.	Яка максимальна кількість електронів може знаходитися на р-підрівні будь-якого енергетичного рівня? а) 3; б) 2; в) 6; г) 10.	в) 6
11.	Скільки енергетичних підрівнів є на четвертому енергетичному рівні? а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.	г) 4
12.	З якої кількості орбіталей складається f-підрівень? а) 14; б) 6; в) 10; г) 7.	г) 7
13.	До якої електронної родини належить елемент Ферум Fe? а) s-елемент; б) p-елемент; в) d-елемент; г) f-елемент.	в) d-елемент
14.	До якої електронної родини належить елемент Сульфур S? а) s-елемент; б) p-елемент; в) d-елемент; г) f-елемент.	б) p-елемент
15.	Яка електронна формула описує електронну конфігурацію йона $Sr^{2+}$ ? а) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^24p^6$ ; б) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^24p^64d^{10}$ ; в) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^2$ ; г) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$ .	г) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$
16.	Скільки електронів містить на зовнішньому енергетичному рівні в атомі елемента з такою електронною конфігурацією $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^3$ ?	в) 5

	a) 15; б) 2; в) 5; г) 3.	
17.	Скільки енергетичних рівнів є в атомі елемента з порядковим номером 19? а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.	г) 4
18.	В атомі якого елемента зовнішній енергетичний рівень має електронну конфігурацію $3s^23p^4$ ? а) O; б) S; в) P; г) As.	б) S
18.	Яка спільна ознака є у атомів елементів з порядковими номерами 19 і 30? а) заряди атомних ядер; б) кількість енергетичних рівнів; в) загальна кількість електронів; г) кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні.	б) кількість енергетичних рівнів
19.	Вкажіть спільну ознаку атомів елементів з порядковими номерами 3 і 10. а) заряди атомних ядер; б) кількість енергетичних рівнів; в) загальна кількість електронів; г) кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні.	г) кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні
20.	Яке поняття має таке визначення: горизонтальний ряд елементів, розташованих у порядку зростання зарядів ядер атомів, що починається лужним металом, а закінчується інертним елементом? а) група; б) період; в) елементи-аналоги; г) орбіталь.	б) період
21.	Що визначає номер періоду в періодичній системі? а) заряд ядер атомів; б) кількість енергетичних рівнів для елементів періоду; в) кількість електронів; г) валентність елементів періоду.	б) кількість енергетичних рівнів
22.	Чому дорівнює загальна кількість енергетичних рівнів в атомі елемента? а) номеру групи; б) номеру періоду; б) порядковому номеру; г) заряду ядра.	б) номеру періоду
23.	Де розміщуються елементи, для яких характерна закономірність: «Із збільшенням заряду ядра атома зменшується радіус атома і як наслідок зростає притягання валентних електронів до ядра. Це приводить до послаблення металевих властивостей і до збільшення неметалевих»? а) в межах одного періоду; б) в межах одного ряду; в) в межах головних підгруп; г) в межах побічних підгруп.	а) в межах одного періоду
24.	Чим пояснити, що третій період містить тільки вісім елементів, хоч максимальна ємність третього енергетичного рівня складає $2 \cdot 3^2 = 18$ електронів?	б) відсутністю на другому енергетичному рівні d-підрівня

	а) принципом Паулі; б) відсутністю на другому енергетичному рівні d-підрівня; в) лантаноїдним стисненням; г) принципом мінімуму енергії.	
25.	Чому у елементів одного періоду при переході від лужного металу до інертного газу металічні властивості поступово послаблюються, а неметалічні – посилюються? а) збільшується кількість енергетичних рівнів; б) зменшується кількість енергетичних рівнів; в) збільшується заряд ядра і кількість зовнішніх електронів, а радіус атома зменшується; г) зменшується енергія йонізації.	в) збільшується заряд ядра і кількість зовнішніх електронів, а радіус атома зменшується
26.	Чим пояснюється промотування («проскок») електронів в атомах деяких d-елементів (Cr, Mo, Pd, Cu, Ag і т.і.) з зовнішнього ns- на другий ззовні (n-1)d-підрівень? а) тим, що енергетично стабільна конфігурація забезпечується за рахунок підрівнів, які заповнюються електронами повністю чи наполовину; б) принципом мінімуму енергії; в) принципом Паулі; г) наявністю вільних орбіталей на зовнішньому енергетичному рівні.	а) тим, що енергетично стабільна конфігурація забезпечується за рахунок підрівнів, які заповнюються електронами повністю чи рівно наполовину
27.	Виберіть правильне продовження такого твердження: <i>номер періоду, в якому знаходиться елемент, співпадає з ...</i> а) номером зовнішнього енергетичного рівня; б) кількістю валентних електронів; в) кількістю енергетичних підрівнів; г) кількістю орбіталей.	а) номером зовнішнього енергетичного рівня
28.	Вкажіть елемент III періоду, який містить сім електронів на зовнішньому електронному рівні. а) Cl; б) P; в) S; г) Si.	а) Cl
29.	Вкажіть елемент III періоду, який містить шість електронів на зовнішньому електронному рівні. а) Cl; б) P; в) Si; г) S.	г) S
30.	Вкажіть номери періодів, які містять елементи з такими конфігураціями зовнішнього електронного шару: $4s^2 4p^5$ ; $3s^1 3p^4$ ? а) IV і III; б) II і V; в) V і IV; г) VII і V.	а) IV і III
31.	Яке поняття має таке визначення: вертикальний ряд елементів, в атомах яких однаково заповнюються електронами зовнішній та другий ззовні енергетичний рівень? а) група; б) період; в) елементи-аналоги; г) орбіталь.	а) група
32.	Де розміщуються елементи, для яких характерна закономірність: «Із збільшенням заряду ядра атома збільшується радіус атома і як наслідок зменшується	в) в межах головних підгруп

	притягання валентних електронів до ядра. Це приводить до збільшення металевих властивостей»? а) у межах одного періоду; б) в межах одного ряду; в) в межах головних підгруп; г) в межах побічних підгруп.	
33.	Виберіть елемент головної підгрупи IV групи. а) Ti; б) Ge; в) Zr; г) Hf.	б) Ge
34.	Виберіть елементи головної підгрупи V групи. а) Ta, Nb; б) Db, Nb; в) P, As; г) V, Nb.	в) P, As
35.	Який елемент виявляє вищу валентність, що дорівнює п'яти? а) As; б) Rb; в) Sr; г) Mo.	а) As
36.	Який елемент утворює вищий оксид складу $E_2O_3$ ? а) P; б) Al; в) N; г) S.	б) Al
37.	Вкажіть порядкові номери елементів з електронною конфігурацією: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ і $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$ відповідно. а) 36 і 49; б) 43 і 27; в) 30 і 38; г) 29 і 34.	г) 29 і 34
38.	В яких групах відповідно розміщуються елементи з такими конфігураціями зовнішнього електронного шару: $5s^2 4d^5$ і $3s^2 3p^4$ ? а) VII і VI; б) II і V; в) VII і V; г) V і IV.	а) VII і VI
39.	В яких підгрупах відповідно розміщуються елементи з такими конфігураціями зовнішнього електронного шару: $4s^1 4d^5$ і $3s^2 3p^3$ ? а) IVA і IIIB; б) IIA і VIIB; в) VIIB і VB; г) VIB і VA.	г) VIB і VA
40.	Як змінюється радіус атома в ряду Li, Na, K, Rb? а) збільшується; б) збільшується, а потім зменшується; в) зменшується; г) практично не змінюється.	а) збільшується
41.	Як змінюється радіус атома в ряду Li, Be, B, C? а) збільшується; б) збільшується, а потім зменшується; в) зменшується; г) практично не змінюється.	в) зменшується
42.	В якому ряді елементи розміщені у порядку зростання їх атомних радіусів: а) Na, Mg, Al, Si; б) C, O, N, F; в) O, S, Se, Te; г) I, Br, Cl, F?	в) O, S, Se, Te
43.	Вкажіть, як змінюється йонний радіус ізоелектронних йонів у ряду $O^{2-}$ , $F^-$ , $Na^+$ , $Mg^{2+}$ ? а) практично не змінюється; б) зменшується; в) збільшується; г) зменшується, а потім збільшується.	г) зменшується, а потім збільшується
44.	Виберіть правильне твердження щодо двох ізоелектронних йонів $Li^+$ і $H^-$ . а) $Li^+$ сильніший відновник, ніж $H^-$ ; б) йон $H^-$ має більший радіус, ніж $Li^+$ ; в) для відривання одного електрона від $H^-$ потрібно більше енергії, ніж від $Li^+$ ; г) хімічні властивості двох йонів однакові, оскільки вони мають однакові електронні структури.	б) йон $H^-$ має більший радіус, ніж $Li^+$



45.	Напруження електричного поля, при якому відбувається відривання електрона від незбудженого атома, – це... а) потенціал іонізації; б) спорідненість до електрона; в) електронегативність; г) енергія іонізації.	а) потенціал іонізації
46.	Виберіть правильне продовження такого твердження: <i>енергія, яку необхідно витратити на відривання одного електрона від атома магнію ...</i> а) менше, ніж у Na, проте більше, ніж у Al; б) більше, ніж у Na, проте менше, ніж у Al; в) менше, ніж у Na і Al; г) більше, ніж у Na і Al.	б) більше, ніж у Na, проте менше, ніж у Al
47.	В якому рядку хімічні елементи розміщуються у порядку зростання електронегативності? а) Si, P, Se, Br, Cl, O; б) Si, P, Br, Se, Cl, O; в) P, Si, Br, Se, Cl, O; г) Se, Si, P, Br, Cl, O.	а) Si, P, Se, Br, Cl, O
48.	Виберіть елемент, який має найбільше значення енергії іонізації. а) Li; б) Fe; в) I; г) F.	г) F
49.	Що позначає величина (1254кДж), яка наводиться у рівнянні $Cl^0_{(r)} \rightarrow Cl^+_{(r)} + e^- - 1254 \text{ кДж}$ ? а) енергію хімічного зв'язку; б) енергію іонізації; в) спорідненість до електрона; г) електронегативність.	б) енергію іонізації
50.	Виберіть правильне продовження такого твердження: <i>спорідненістю до електрона називають ...</i> а) енергію, необхідну для відривання електрона від незбудженого атома; б) здатність атома даного елемента зміщувати у свій бік електронну густину; в) перехід електрона на вищий енергетичний рівень; г) енергія, що виділяється внаслідок приєднання електрона до атома.	г) енергія, що виділяється внаслідок приєднання електрона до атома
51.	Вкажіть причину, з якої серед лужних металів Цезій має найменшу електронегативність. а) найбільша кількість нейтронів у ядрі; б) найбільша кількість валентних електронів; в) найбільша атомна маса; г) валентний електрон знаходиться на найбільшій відстані від ядра.	г) валентний електрон, найсильніше віддалений від ядра
52.	В кожній парі виберіть гідроксид, у якого менше виражені основні властивості: Mg(OH) <sub>2</sub> чи Ba(OH) <sub>2</sub> ; Sr(OH) <sub>2</sub> чи Zn(OH) <sub>2</sub> ; Cr(OH) <sub>2</sub> чи Cr(OH) <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> чи Fe(OH) <sub>2</sub> . а) Ba(OH) <sub>2</sub> , Sr(OH) <sub>2</sub> , Cr(OH) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>2</sub> ;	в) Mg(OH) <sub>2</sub> , Zn(OH) <sub>2</sub> , Cr(OH) <sub>3</sub> , Fe(OH) <sub>2</sub>

	б) $Mg(OH)_2$ , $Zn(OH)_2$ , $Cr(OH)_2$ , $Ca(OH)_2$ ; в) $Mg(OH)_2$ , $Zn(OH)_2$ , $Cr(OH)_3$ , $Fe(OH)_2$ ; г) $Ba(OH)_2$ , $Sr(OH)_2$ , $Cr(OH)_2$ , $Ca(OH)_2$ .	
53.	Виберіть рядок, в якому наведена найслабкіша кислота у кожній парі кислот: $H_2SiO_3$ і $H_3PO_4$ ; $HNO_2$ і $HNO_3$ ; $H_2SO_4$ і $H_2SO_3$ ; $HCl$ і $HF$ . а) $H_2SiO_3$ , $HNO_3$ , $H_2SO_3$ , $HCl$ ; б) $H_2SiO_3$ , $HNO_2$ , $H_2SO_3$ , $HF$ ; в) $H_3PO_4$ , $HNO_2$ , $H_2SO_4$ , $HCl$ ; г) $H_3PO_4$ , $HNO_3$ , $H_2SO_4$ , $HF$ ;	б) $H_2SiO_3$ , $HNO_2$ , $H_2SO_3$ , $HF$
54.	Виберіть рядок, який містить тільки формули вищих оксидів: а) $BaO_2$ , $Cr_2O_3$ , $Pb_2O_3$ ; б) $BaO_2$ , $PbO_2$ , $NO_2$ ; в) $Na_2O$ , $PbO$ , $NO_2$ ; г) $Na_2O$ , $PbO_2$ , $N_2O_5$ .	г) $Na_2O$ , $PbO_2$ , $N_2O_5$
55.	Виберіть формулу оксиду, у якого найбільш виражені кислотні властивості. а) $Na_2O$ ; б) $SO_3$ ; в) $Al_2O_3$ ; г) $P_2O_5$ .	б) $SO_3$
56.	Виберіть формулу гідроксиду, у якого найбільш виражені основні властивості. а) $LiOH$ ; б) $NaOH$ ; в) $KOH$ ; г) $CsOH$ .	г) $CsOH$
57.	Виберіть формулу легкої сполуки, утвореної елементом VA-підгрупи з Гідрогеном. а) $AlH_3$ ; б) $TiH_4$ ; в) $NH_3$ ; г) $CaH_2$ .	в) $NH_3$
58.	Елемент VA-підгрупи утворює легку сполуку з Гідрогеном. Зазначте формулу цієї сполуки. а) $AsH_3$ ; б) $AsH$ ; в) $AsH_2$ ; г) $AsH_5$ .	а) $AsH_3$
59.	Виберіть характеристику елемента, який утворює <i>легку</i> сполуку складу $EH$ . а) належить до галогенів; б) має електронну конфігурацію зовнішнього шару $3s^23p^6$ ; в) є типовим металом; г) розташований у IA-підгрупі.	а) належить до галогенів
60.	Зазначте характеристику елемента, що утворює гідроксид складу $H_2EO_3$ . а) має електронну конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня $2s^22p^4$ ; б) є типовим металом; в) розміщується у IV періоді; г) розміщується у VIB-підгрупі.	а) має електронну конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня $2s^22p^4$ ;
61.	Встановіть характеристику елемента, що утворює вищий гідроксид складу $E(OH)_2$ . а) розміщується у IVA-підгрупі; б) розміщується у II групі; в) виявляє у сполуках валентність III; г) має електронну конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня $2s^22p^2$ .	б) розміщується у II групі
62.	Елемент утворює оксид $EO_3$ , якому відповідає кислота $H_2EO_4$ . Яке твердження характеризує цей елемент? а) атом елемента містить вісім електронів на зовнішньому рівні; б) елемент знаходиться в шостій групі періодичної системи;	б) елемент знаходиться в шостій групі періодичної системи

в) порядковий номер елемента дорівнює 10;	
г) оксид елемента $\text{EO}_3$ виявляє основні властивості.	

### 3.6.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Вкажіть характеристики, які Д.І.Менделєєв використав для систематизації елементів? а) атомні маси елементів; б) подібність хімічних властивостей елементів; в) агрегатний стан речовин; г) валентність елементів.	а) атомні маси елементів; б) подібність хімічних властивостей елементів
2.	Яку інформацію щодо будови атома дає номер періоду, в якому розміщений елемент? а) кількість енергетичних рівнів; б) номер зовнішнього енергетичного рівня; в) кількість валентних електронів; г) кількість неспарених електронів.	а) кількість енергетичних рівнів; б) номер зовнішнього енергетичного рівня
3.	Яку інформацію щодо будови атома дає номер групи, в якій розміщений елемент? а) кількість енергетичних рівнів; б) номер зовнішнього енергетичного рівня; в) кількість валентних електронів; г) кількість неспарених електронів.	в) кількість валентних електронів
4.	Яку інформацію щодо будови атома дає номер підгрупи (А чи В), в якій розміщений елемент? а) належність до електронної родини; б) номер зовнішнього енергетичного рівня; в) кількість валентних електронів; г) кількість неспарених електронів.	а) належність до електронної родини; в) кількість валентних електронів
5.	Виберіть правильне твердження щодо зміни певних характеристик атомів при зростанні заряду ядра в межах періоду. а) посилюються металічні властивості; б) послаблюються металічні властивості; в) збільшуються радіуси атомів; г) зменшуються радіуси атомів.	б) послаблюються металічні властивості; г) зменшуються радіуси атомів
6.	У межах одного періоду із збільшенням заряду ядра атома у елементів ... а) збільшуються металічні властивості; б) зменшуються металічні властивості;	б) зменшуються металічні властивості; г) зменшуються радіуси атомів

	в) зростають радіуси атомів; г) зменшуються радіуси атомів.	
7.	Що визначає порядковий номер елемента в Періодичній таблиці? а) заряд ядра атома; б) кількість енергетичних рівнів для елементів групи; в) кількість електронів в атомі; г) кількість неспарених електронів.	а) заряд ядра атома; в) кількість електронів в атомі
8.	Виберіть правильне твердження щодо зміни певних характеристик атомів при зростанні заряду ядра в головних підгрупах. а) посилюються металічні властивості; б) послаблюються металічні властивості; в) зростають радіуси атомів; г) зменшуються радіуси атомів.	а) посилюються металічні властивості; в) зростають радіуси
9.	Серед наведених сполук виберіть формули вищих оксидів. а) Na <sub>2</sub> O; б) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; в) N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; г) Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	а) Na <sub>2</sub> O; в) N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
10.	Виберіть елемент, що розміщується у побічній підгрупі IV групи. а) Ti; б) Ge; в) Pb; г) Hf.	а) Ti; г) Hf
11.	Виберіть твердження щодо елемента, який утворює оксид EO <sub>3</sub> і кислоту H <sub>2</sub> EO <sub>4</sub> . а) атом елемента має шість електронів на зовнішньому рівні; б) елемент знаходиться у шостій групі періодичної системи; в) порядковий номер елемента дорівнює 16; г) оксид елемента EO <sub>3</sub> виявляє основні властивості.	а) атом елемента має шість електронів на зовнішньому рівні; б) елемент знаходиться у шостій групі періодичної системи; в) порядковий номер елемента дорівнює 16
12.	Зазначте ізоелектронні частинки. а) Cl <sup>-</sup> і Ar; б) Cl <sup>-</sup> і Br <sup>-</sup> ; в) Cl <sup>-</sup> і K <sup>+</sup> ; г) Cl <sup>-</sup> і Cl.	а) Cl <sup>-</sup> і Ar; в) Cl <sup>-</sup> і K <sup>+</sup>
13.	Який йон має електронну конфігурацію 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> ? а) Zn <sup>2+</sup> ; б) Rb <sup>+</sup> ; в) I; г) Br <sup>-</sup> .	б) Rb <sup>+</sup> ; г) Br <sup>-</sup>
14.	Виберіть рядок, що містить формули гідроксидів, які відповідають вищій валентності центрального елемента. а) H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , KOH; б) H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> , Cr(OH) <sub>3</sub> , Pb(OH) <sub>2</sub> ; в) H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , TiOH, Fe(OH) <sub>2</sub> ; г) Al(OH) <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> .	а) H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , KOH; г) Al(OH) <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> .
15.	Атоми яких елементів містять однакову кількість неспарених електронів в основному стані? а) H; б) C; в) B; г) Ne.	а) H; в) B
16.	Атоми яких елементів мають електронну конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня, що відповідає формулі ns <sup>2</sup> np <sup>5</sup> . а) S; б) Cl; в) Mn; г) Br.	б) Cl; г) Br.

17.	Атоми яких елементів мають п'ять електронів на зовнішньому енергетичному рівні? а) S; б) N; в) O; г) P.	б) N; г) P
18.	Які елементи належать до s-електронної родини? а) O; б) H; в) Ca; г) Fe.	б) H; в) Ca
19.	Виберіть частинку, електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня якої описується формулою $3s^23p^6$ . а) $S^{2-}$ ; б) $Na^+$ ; в) O; г) Ar.	а) $S^{2-}$ ; г) Ar
20.	Виберіть частинку, електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня якої описується формулою $2s^22p^6$ ? а) $O^{2-}$ ; б) $Mg^{2+}$ ; в) $P^{3-}$ ; г) N.	а) $O^{2-}$ ; б) $Mg^{2+}$
21.	Виберіть частинку, електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня якої описується формулою $3s^03p^0$ . а) $Cl^{1-}$ ; б) $Mg^{2+}$ ; в) $P^{3-}$ ; г) $Al^{3+}$ .	б) $Mg^{2+}$ ; г) $Al^{3+}$
22.	Яку групу складає тріада елементів Fe-Co-Ni? а) родина Феруму; б) родина платиноїдів; в) d-елементи; г) рідкоземельні метали.	а) родина Феруму; в) d-елементи
23.	Виберіть електронні структури атомів p-елементів. а) $1s^22s^22p^63s^2$ ; б) $1s^22s^22p^6$ ; в) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^2$ ; г) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^4$ .	б) $1s^22s^22p^6$ ; г) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^4$ .
24.	Виберіть електронні структури атомів s-елементів. а) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^2$ ; б) $1s^22s^22p^6$ ; в) $1s^22s^22p^63s^1$ ; г) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^5$ .	а) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^2$ ; в) $1s^22s^22p^63s^1$ ;
25.	Виберіть електронні структури атомів d-елементів. а) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^1$ ; б) $1s^22s^22p^6$ ; в) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^2$ ; г) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^5$ .	а) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^1$ ; г) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^5$ .

### 3.6.3 ЗАВДАННЯ ПО ВСТАНОВЛЕННЮ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ.

I. Встановіть відповідність між поняттям та його визначенням.

Шифр	Поняття	Номер відповіді	Визначення	Правильна відповідь
A	Період	1	Сукупність елементів, що розміщується в періодичній таблиці вертикально і має однакову	A – 2

			конфігурацію зовнішнього електронного шару	
Б	Побічна група	2	Горизонтальна послідовність елементів, в атомах яких електрони заповнюють однакову кількість енергетичних рівнів.	Б – 4
В	Головна підгрупа	3	Сукупність елементів, в атомах яких формуючий електрон розміщується на одному й тому ж енергетичному підрівні	В – 1
Г	Електронна родина	4	Сукупність елементів, що розміщуються в періодичній таблиці вертикально і мають однакову кількість електронів на зовнішньому і другому ззовні енергетичних рівнях	Г – 3

2. Встановіть відповідність між елементом і підгрупою, в якій він розміщується в періодичній системі елементів.

Шифр	Символ елемента	Номер відповіді	Підгрупа	Правильна відповідь
А	Pb	1	VIB	А – 3
Б	As	2	VA	Б – 2
В	Mg	3	IVA	В – 4
Г	Cr	4	ПА	Г – 1

3. Встановіть відповідність між символом елемента і номером періоду, в якому розміщується елемент у періодичній системі.

Шифр	Символ елемента	Номер відповіді	Номер періоду	Правильна відповідь
А	Cl	1	II	А – 3
Б	Be	2	V	Б – 1
В	As	3	III	В – 4
Г	Ag	4	IV	Г – 2

4. Встановіть відповідність між символом елемента і належністю його до певної групи елементів.

Шифр	Символ елемента	Номер відповіді	Група елементів	Правильна відповідь
А	S	1	Галогени	А – 3
Б	Li	2	Лужноземельні метали	Б – 4
В	Br	3	Халькогени	В – 1
Г	Ba	4	Лужні метали	Г – 2

5. Встановіть відповідність між електронною конфігурацією валентних підрівнів і символом елемента.

Шифр	Електронна конфігурація	Номер відповіді	Символ елемента	Правильна відповідь
А	$4s^2 4p^2$	1	Sr	А – 3
Б	$5s^2$	2	Ar	Б – 1
В	$4s^2 3d^2$	3	Ge	В – 4
Г	$3s^2 3p^6$	4	Ti	Г – 2

6. Встановіть відповідність між електронною конфігурацією зовнішнього енергетичного рівня та номером підгрупи в періодичній системі елементів.

Шифр	Структура зовнішнього енергетичного рівня	Номер відповіді	Номер підгрупи	Правильна відповідь
А	$2s^2 2p^5$	1	ІА	А – 4
Б	$3s^1$	2	VІВ	Б – 1
В	$3s^2 4s^5$	3	ІІА	В – 2
Г	$3s^2 3p^1$	4	VА	Г – 3

7. Встановіть відповідність між електронною конфігурацією атома елемента і номером періоду в періодичній системі елементів.

Шифр	Електронна формула	Номер відповіді	Номер періоду	Правильна відповідь
А	$5s^2 5p^4$	1	V	А – 1
Б	$2s^2 2p^1$	2	VІ	Б – 3
В	$4s^2 3d^2$	3	ІІ	В – 4
Г	$6s^2$	4	ІV	Г – 2

8. Встановіть відповідність між електронною формулою валентних електронів атома елемента і його розміщенням у періодичній системі.

Шифр	Електронна формула	Номер відповіді	Розміщення елемента у періодичній системі	Правильна відповідь
А	$4s^2 3d^5$	1	ІV період, VІВ-підгрупа	А – 1
Б	$3s^2 3p^5$	2	ІІІ період, VІА-підгрупа	Б – 2
В	$5s^1 4d^{10}$	3	V період, ІВ-підгрупа	В – 3
Г	$5s^1$	4	V період, ІА-підгрупа	Г – 4

9. Встановіть відповідність між елементом і його аналогом.

Шифр	Символ елемента	Номер відповіді	Елемент-аналог	Правильна відповідь
А	Cr	1	Br	А – 3
Б	F	2	Sn	Б – 1
В	Si	3	Mo	В – 2
Г	Cu	4	Ag	Г – 4

10. Встановіть відповідність між символом елемента та його належністю до електронної родини.



Шифр	Символ елемента	Номер відповіді	Електронна родина	Правильна відповідь
А	Rb	1	d-елементи	А – 3
Б	Cd	2	f-елементи	Б – 1
В	Br	3	s-елементи	В – 4
Г	U	4	p-елементи	Г – 2

11. Встановіть відповідність між символом елемента та його належністю до електронної родини.

Шифр	Символ елемента	Номер відповіді	Електронна родина	Правильна відповідь
А	La	1	f	А – 4
Б	Pm	2	s	Б – 1
В	Fr	3	p	В – 2
Г	Bi	4	d	Г – 3

12. Встановіть відповідність між вищим оксидом елемента та його характером.

Шифр	Формула оксиду	Номер відповіді	Характер оксиду	Правильна відповідь
А	SO <sub>3</sub>	1	Основний	А – 2
Б	CaO	2	Кислотний	Б – 1
В	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	Амфотерний	В – 3
Г	CO	4	Несолетворний	Г – 4

13. Встановіть відповідність між загальною формулою вищого гідроксиду (кислоти чи основи), утвореного елементом Е, та номером групи в періодичній системі елементів.

Шифр	Формула гідроксиду	Номер відповіді	Номер групи	Правильна відповідь
А	E(OH) <sub>2</sub>	1	III	А – 4
Б	H <sub>2</sub> EO <sub>3</sub>	2	VI	Б – 3
В	H <sub>2</sub> EO <sub>4</sub>	3	IV	В – 2
Г	E(OH) <sub>3</sub>	4	II	Г – 1

14. Встановіть відповідність між символом елемента Е і загальною формулою утвореного ним вищого гідроксиду (кислоти чи основи).

Шифр	Символ елемента	Номер відповіді	Формула гідроксиду	Правильна відповідь
А	Cl	1	HEO <sub>4</sub>	А – 1
Б	Cr	2	ЕОН	Б – 4
В	Cs	3	H <sub>2</sub> EO <sub>3</sub>	В – 2
Г	Ge	4	H <sub>2</sub> EO <sub>4</sub>	Г – 3

15. Встановіть відповідність між формулою частинки (атома чи йона) та її електронною конфігурацією.

Шифр	Формула	Номер	Електронна конфігурація	Правильна
------	---------	-------	-------------------------	-----------

	частинки	відповіді		відповідь
А	$Zn^{2+}$	1	$\dots 4s^0 3d^5$	А – 3
Б	$Se^{2-}$	2	$\dots 3s^2 3p^6$	Б – 4
В	Ar	3	$\dots 4s^0 3d^{10}$	В – 2
Г	$Fe^{3+}$	4	$\dots 4s^2 4p^6$	Г – 1

16. Встановіть відповідність між формулою частинки та її електронною конфігурацією.

Шифр	Формула частинки	Номер відповіді	Електронна конфігурація	Правильна відповідь
А	$Cl^-$	1	$3s^0 3p^0$	А – 3
Б	$Cl^0$	2	$3s^2 3p^2$	Б – 4
В	$Cl^{+7}$	3	$3s^2 3p^6$	В – 1
Г	$Cl^{+3}$	4	$3s^2 3p^5$	Г – 2

17. Встановіть відповідність між схемою процесу, що відбувається з атомами елемента Е і зміненням електронної формули

Шифр	Схема процесу	Номер відповіді	Змінення електронної формули	Правильна відповідь
А	$E^0 + 1e^- \rightarrow E^{-1}$	1	$4s^1 3d^5 \rightarrow 4s^0 3d^3$	А – 3
Б	$E^0 - 1e^- \rightarrow E^{+1}$	2	$3s^2 3p^3 \rightarrow 3s^2 3p^6$	Б – 4
В	$E^0 + 3e^- \rightarrow E^{-3}$	3	$4s^2 4p^5 \rightarrow 4s^2 4p^6$	В – 2
Г	$E^0 - 3e^- \rightarrow E^{+3}$	4	$5s^1 \rightarrow 5s^0$	Г – 1

### 3.6.4 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ

У завданнях розташуйте певні дії (поняття, формули, характеристики) у правильній послідовності і оберіть відповідь, у якій наведена ця послідовність.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Розташуйте частинки $Mg^{2+}$ , $Cl^-$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ у порядку зростання йонного радіусу. а) $Mg^{2+}$ , $Cl^-$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ ; б) $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $K^+$ , $Cl^-$ ; в) $K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Cl^-$ ; г) $Ca^{2+}$ , $K^+$ , $Cl^-$ , $Mg^{2+}$ .	в) $K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Cl^-$
2.	Розташуйте елементи третього періоду у порядку зменшення атомних радіусів. а) Na, Mg, Al, Si; б) Mg, Na, Si, Al; в) Si, Al, Mg, Na; г) Al, Na, Mg, Si.	а) Na, Mg, Al, Si
3.	Розташуйте елементи четвертого періоду у порядку зростання атомних радіусів. а) K, Ca, Sc, Fe; б) Fe, K, Sc, Ca; в) Sc, Fe, K, Ca; г) Fe, Sc, Ca, K.	г) Fe, Sc, Ca, K
4.	Розташуйте елементи VIIIA-підгрупи у порядку зростання атомних радіусів. а) Xe, Kr, Ar, Ne; б) Ne, Ar, Kr, Xe; в) Xe, Ar, Ne, Kr; г) Kr, Xe, Ne, Ar.	б) Ne, Ar, Kr, Xe
5.	Розташуйте елементи третього періоду у порядку зростання енергії йонізації.	в) Mg, Al, Si, Cl

	a) Cl, Mg, Al, Si; б) Si, Cl, Al, Mg; в) Mg, Al, Si, Cl; г) Al, Cl, Mg, Si.	
6.	Розташуйте елементи VIA-підгрупи у порядку зменшення електронегативності. а) Te, Se, S, O; б) S, O, Te, Se; в) Se, Te, O, S; г) O, S, Se, Te.	г) O, S, Se, Te
7.	Розташуйте елементи четвертого періоду у порядку зростання електронегативності. а) Br, Se, As, Ge; б) As, Ge, Br, Se; в) Ge, As, Se, Br; г) As, Se, Br, Ge.	в) Ge, As, Se, Br
8.	Розташуйте наведені електронні структури відповідно до схеми перетворення: $P^{+5} \rightarrow P^{-3} \rightarrow P^0 \rightarrow P^{+3}$ . а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$ ; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$ ; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$ .	а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 \rightarrow$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \rightarrow$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \rightarrow$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$
9.	Виберіть схему перетворення атомів елемента Сульфуру відповідно до таких змін електронної структури: $\dots 3s^2 3p^4 \rightarrow \dots 3s^2 3p^6 \rightarrow \dots 3s^0 3p^0 \rightarrow \dots 3s^2 3p^2$ . а) $S^{+4} \rightarrow S^{-2} \rightarrow S^{+6} \rightarrow S^0$ ; б) $S^0 \rightarrow S^{+6} \rightarrow S^{-2} \rightarrow S^{+4}$ ; в) $S^{-2} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^{+6}$ ; г) $S^0 \rightarrow S^{-2} \rightarrow S^{+6} \rightarrow S^{+4}$ .	г) $S^0 \rightarrow S^{-2} \rightarrow S^{+6} \rightarrow S^{+4}$
10.	Виберіть схему перетворення атомів елемента Феруму Fe відповідно до таких змін електронної структури: $4s^2 3d^6 \rightarrow 4s^0 3d^5 \rightarrow 4s^0 3d^2 \rightarrow 4s^0 3d^6$ . а) $Fe^0 \rightarrow Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+6} \rightarrow Fe^{+2}$ ; б) $Fe^0 \rightarrow Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+6} \rightarrow Fe^{+3}$ ; в) $Fe^{+6} \rightarrow Fe^0 \rightarrow Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ ; г) $Fe^{+6} \rightarrow Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} \rightarrow Fe^0$ .	а) $Fe^0 \rightarrow Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+6} \rightarrow Fe^{+2}$
11.	Розташуйте елементи I, Cl, N, Mn у порядку збільшення кількості енергетичних рівнів. а) I, Cl, N, Mn; б) I, Mn, N, Cl; в) N, Cl, Mn, I; г) N, I, Cl, Mn.	в) N, Cl, Mn, I
12.	Установіть послідовність зростання металічних властивостей для заданих елементів: Sr, Mg, Be, Ca. а) Mg, Be, Sr, Ca; б) Be, Mg, Ca, Sr; в) Sr, Ca, Mg, Be; г) Sr, Mg, Be, Ca.	б) Be, Mg, Ca, Sr
13.	Розташуйте елементи C, Sn, Ge, Si у порядку послаблення неметалічних властивостей. а) C, Si, Ge, Sn; б) Sn, C, Si, Ge; в) Si, C, Ge, Sn; г) C, Sn, Ge, Si.	а) C, Si, Ge, Sn
14.	Розташуйте елементи VA-підгрупи у порядку послаблення металічних властивостей. а) P, N, Sb, As; б) Sb, As, P, N; в) As, P, N, Sb; г) N, P, As, Sb.	б) Sb, As, P, N
15.	Установіть послідовність зростання кислотного характеру оксидів елементів одного періоду. а) $SO_3, Cl_2O_7, P_2O_5, SiO_2$ ; б) $Cl_2O_7, P_2O_5, SO_3, SiO_2$ ; в) $P_2O_5, SO_3, SiO_2, Cl_2O_7$ ; г) $SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7$ .	г) $SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7$
16.	Виберіть рядок, в якому елементи розташовуються у порядку збільшення кількості неспарених електронів в основному стані атома.	в) Ca, Br, S, P

a) P, Br, S, Ca; б) Br, Ca, S, P; в) Ca, Br, S, P; г) S, Ca, P, Br.	
---	--

## ***РОЗДІЛ 4 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК***

1 Теорія хімічної будови

1.1 Валентність

2 Природа хімічного зв'язку

3 Ковалентний зв'язок

3.1 Механізм утворення ковалентного зв'язку

3.2 Метод валентних зв'язків

3.3 Метод молекулярних орбіталей

3.4 Гібридизація атомних орбіталей

3.5 Характеристики ковалентного зв'язку

3.6 Властивості сполук з ковалентним зв'язком

4 Йонний зв'язок

- 4.1 Теорія йонного зв'язку
- 4.2 Характеристики йонного зв'язку
- 4.3 Властивості йонних сполук
- 5 Металічний зв'язок
- 6 Дальнодіючий хімічний зв'язок
  - 6.1 Водневий зв'язок
  - 6.2 Міжмолекулярна взаємодія
- 7 Приклади розв'язання типових задач
- 8 Висновки
- 9 Тестовий контроль з теми «Хімічний зв'язок»

## 4.1 ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ

Вчення про хімічний зв'язок посідає значне місце у сучасній хімії, оскільки властивості речовин зумовлюються безпосередньо особливостями хімічних зв'язків у них.

**Хімічний зв'язок** – це взаємодія двох або кількох атомів, у результаті якої утворюється хімічно стійка дво- або багатоатомна система (молекула, йон, радикал, кристал).

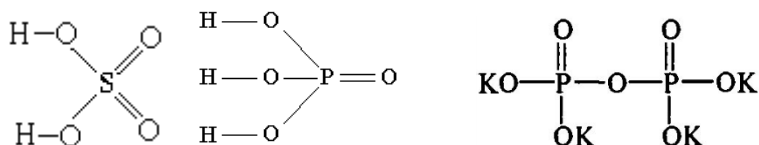
З точки зору теорії хімічного зв'язку *молекулою* вважається електронейтральна сукупність атомів, яка має ряд характерних ознак (якісний і кількісний склад, хімічні і фізичні властивості, послідовність і особливості сполучення атомів, їх електронні структури і взаємне розташування у просторі); *йоном* – частинка, яка несе позитивний чи негативний заряд; *радикалом* – частинка з неспареним електроном. Інакше кажучи всі названі утворення – найменші структурні одиниці сполуки, яким притаманні всі її хімічні властивості.

Основні поняття про будову хімічних сполук викладені в *теорії хімічної будови* О.М.Бутлерова (1861 р.), яку можна стисло сформулювати за допомогою декількох основних положень.

*Атоми в молекулах сполучені один із одним хімічними зв'язками відповідно до їх валентностей.*

*Атоми розташовуються в молекулах не хаотично, а сполучені між собою в певній послідовності. Порядок і просторове розміщення атомів і атомних груп у молекулі та характер хімічних зв'язків між ними називається **хімічною будовою**.*

Графічно хімічну будову відображають за допомогою структурних формул, в яких наводиться відповідна послідовність сполучення атомів, а рисочками позначаються хімічні зв'язки між ними, наприклад, структурні формули сульфатної, ортофосфатної кислот і солі калій дифосфату мають такий вигляд:



*Властивості сполук залежать не тільки від якісного і кількісного складу, але і від хімічної будови їх молекул.*

Це положення найбільш наочно ілюструється при співставленні будови і властивостей *ізомерів* – сполук з однаковим складом, але з різною будовою. Наприклад, відомі дві різні речовини складу C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O з однаковою молекулярною масою (46 а.о.м.), які відрізняються послідовністю

сполучення атомів, фізичними і хімічними властивостями: етиловий спирт  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$  (рідина,  $T_{\text{кип}}=78^\circ\text{C}$ ) і диметиловий етер  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$  (газ,  $T_{\text{кип}}= -24^\circ\text{C}$ ), різна будова яких відображається структурними формулами.

*В молекулах існує взаємний вплив атомів – як тих, що сполучені хімічними зв'язками безпосередньо один із одним, так і тих, що розділені проміжними атомами чи атомними групами.*

Для прикладу розглянемо властивості атома Гідрогену в сполуках: метані  $\text{CH}_4$ , воді  $\text{H}_2\text{O}$ , амоніаку  $\text{NH}_3$ , натрій гідроксиді  $\text{NaOH}$ . Умовно виділимо один атом Гідрогену в кожній сполуці: метан  $\text{H—CH}_3$ , вода  $\text{H—OH}$ , амоніак  $\text{H—NH}_2$ , Натрій гідроксид  $\text{H—ONa}$ . Якщо порівняти відношення виділених атомів Гідрогену до металів, кислот, лугів та представників інших класів, зрозуміло, що вони поводять себе в хімічних реакціях по-різному завдяки впливу сполучених з ними атомних груп.

*Хімічна будова речовини встановлюється при вивченні її хімічних перетворень і, навпаки, на основі хімічної будови сполуки можна прогнозувати її властивості.*

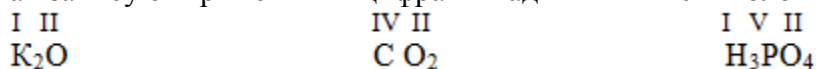
### 4.1.1 ВАЛЕНТНІСТЬ

Теорія будови хімічних сполук тісно пов'язана з вченням про валентність.

Розрізняють стехіометричну валентність, яка характеризує кількісне співвідношення атомів і ковалентність (або спінвалентність).

**Стехіометричною валентністю** елемента називається здатність його атомів сполучатися з атомами інших елементів; її кількісною характеристикою є число, яке показує, скільки атомів Гідрогену може приєднати один атом даного елемента або замінити його у сполуках.

Деякі елементи у свої сполуках виявляють постійну стехіометричну валентність. Так, одновалентними елементами є  $\text{H}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{F}$ , двохвалентними –  $\text{O}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ , тривалентними –  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ . Але для більшості елементів характерна змінна стехіометрична валентність, величина якої залежить від якісного і кількісного складу сполуки. Валентність зазвичай записують римськими цифрами над хімічним символом елемента:



Для визначення стехіометричної валентності елемента в складних сполуках використовують певний алгоритм. У загальному випадку для бінарної сполуки  $\text{A}_x\text{B}_y$ , в якій буквами  $x$  і  $y$  позначені індекси, а буквами  $m$  і  $n$  – валентності атомів, виконується рівність  $m \cdot x = n \cdot y$ . На її основі можна обчислити валентність шуканого елемента, виходячи з відомої валентності іншого елемента:



Стехіометрична валентність відображає тільки кількісне співвідношення атомів, але не дає чіткого розуміння особливостей ковалентного зв'язку. У методі ВЗ використовується поняття ковалентності (спінвалентності).

**Ковалентність** (або **спінвалентність**) – це кількість ковалентних зв'язків, що утворює атом; вона визначається числом неспарених електронів у атомі в основному стані або числом неспарених електронів, що з'являються в атомі при його збудженні.

Наприклад, атом Оксигену має в основному стані два неспарених електрони, а атом Нітрогену – три. Ці електрони можуть брати участь в утворенні відповідної кількості ковалентних зв'язків, тому ковалентність Оксигену дорівнює двом, а ковалентність Нітрогену – трьом:





Однозначно встановлено, що будь-який хімічний зв'язок має електричну природу, тобто при його утворенні найбільш суттєву роль відіграють сили взаємодії між електричними зарядами, носіями яких є негативно заряджені електрони й позитивно заряджені ядра атомів. Суть взаємодії полягає у відштовхуванні однойменно заряджених частинок (ядро-ядро, електрон-електрон) і притяганні різнойменно заряджених (ядро-електрон). Зрозуміло, що система буде

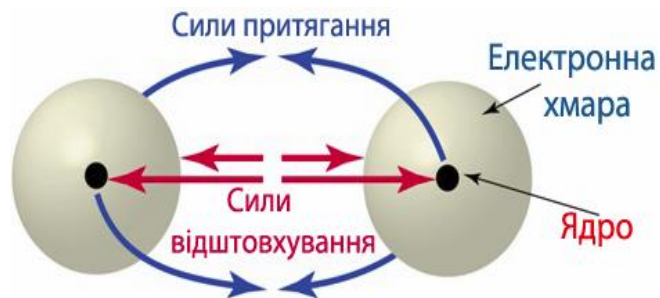


Рисунок 4.1 – Сили міжатомної взаємодії: відштовхування між електронними оболонками двох атомів та між їх ядрами; притягання між ядром одного атома і електронною оболонкою іншого і навпаки

стійкою, якщо сили притягання переважають над силами відштовхування (рис.4.1).

Зростання сил притягання при утворенні молекули порівняно з ізольованими атомами супроводжується виділенням енергії, внаслідок чого енергія системи зменшується. Отже, *рушійною силою утворення хімічного зв'язку є прагнення ізольованих атомів до виграшу в енергії, який досягається при їх об'єднанні в систему; стійкість системи забезпечується виникненням області підвищеної густини негативного електричного заряду, що притягує до себе позитивно заряджені ядра атомів.*

При утворенні хімічного зв'язку найважливішими є електрони зовнішнього шару, тобто *валентні електрони*, які утримуються ядром найменш міцно. Саме тому будова електронної конфігурації атомів є визначальним чинником при розгляданні умов утворення хімічного зв'язку.

Відповідно до запропонованого Льюїсом **правила октету**

*найбільш стабільними й енергетично вигідними є зовнішні оболонки з електронними конфігураціями благородних газів, тобто такі, що містять два (у випадку найближчого до ядра енергетичного рівня) або вісім електронів.*

Правило октету є фундаментальним законом, який за своїм значенням не поступається відкриттю періодичного закону чи теорії будови сполук. Згідно з ним при утворенні молекул атомі задовольняють свою потребу у досягненні енергетично вигідного стану шляхом набуття на зовнішньому рівні двохелектронної структури – *електронний дублет* (для елементів, розташованих на початку періодичної системи) чи восьмиелектронної структури – *електронний октет* для елементів, що мають більш віддалені від ядра електронні шари. Тому при сполученні атомів із незавершеними зовнішніми електронними шарами їх оболонки зазнають перегрупування, яке може проходити при передаванні одного чи декількох електронів (або при їх зміщенні) від одного атома до іншого (рис.4.2).

Згідно з сучасними уявленнями залежно від відстані, на якій виявляється дія хімічного зв'язку, його поділяють дві групи.

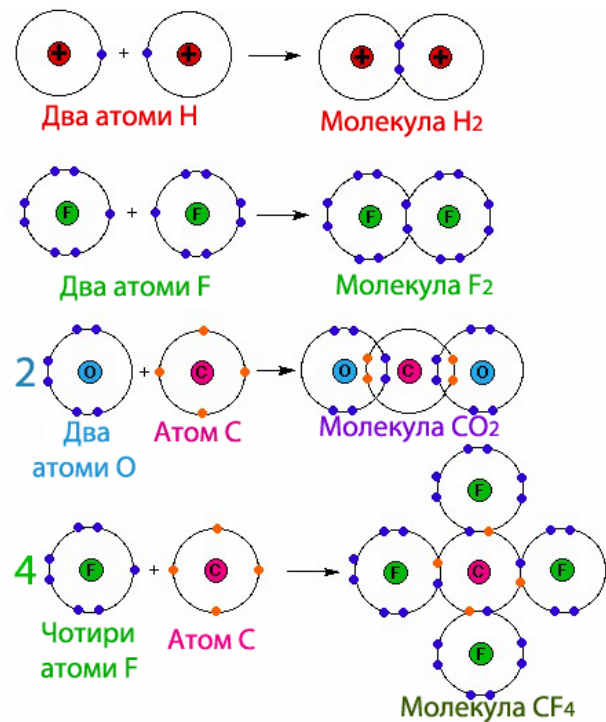


Рисунок 4.2 – Утворення електронного дублету і електронного октету за схемою Льюїса

**Короткодійучий хімічний зв'язок**, який здійснюється в молекулах, кристалах та інших структурних одиницях хімічної сполуки. Його довжина сумірна з розмірами атомів і коливається у межах 74-400 нм, а енергія – у межах 40-1000 кДж/моль. Короткодійучий хімічний зв'язок утворюється у результаті перекривання електронних хмар при зближенні атомів, що зумовлює виникнення *узагальненої (зв'язувальної) електронної хмари* – області підвищеної густини електричного заряду, залежно від розподілу якої розрізняють такі *основні типи короткодійучого хімічного зв'язку*:

*ковалентний*, коли спільна електронна хмара розміщується лише між двома ядрами сусідніх атомів;

*йонний*, при якому узагальнена електронна хмара настільки сильно зміщується до ядра одного з атомів, що практично належить тільки йому;

*металічний*, якщо спільна багатоелектронна хмара належить одночасно всім атомам, які віддали для її утворення по одному або декілька електронів.

Залежно від *ступеня усупільнення електронної густини* розглядають такі види хімічного зв'язку як:

*локалізований*, при якому електронна густина зв'язку сконцентрована (локалізована) у межах двох найближчих хімічно сполучених атомів;

*делокалізований*, коли електронна густина розподілена між трьома (трицентровий) чи більшою кількістю ядер (багатоцентровий). Делокалізованим найбільш часто буває йонний і металічний зв'язок.

**Дальнодійучий хімічний зв'язок** характерний, в основному, для речовин у рідкому та твердому стані, його дія виявляється на відстанях, що в багато разів перебільшують розміри не тільки атомів, а й молекул.

*водневий зв'язок* за участю протонізованого атома Гідрогену;

*міжмолекулярна взаємодія*, для якої притаманні свої специфічні особливості.

Речовин, у будові яких реалізується лише один з перелічених типів хімічних зв'язків, зовсім небагато. У більшості випадків спостерігається сумісне існування кількох типів зв'язків.

Встановлення належності хімічного зв'язку в конкретній частинці до певного типу не завжди є простою задачею. Для її розв'язання необхідно враховувати цілу сукупність хімічних і фізичних властивостей.

Будь-який хімічний зв'язок утворюється, якщо це енергетично вигідно – лише тоді, коли зближення ізольованих атомів приводить до зменшення повної енергії системи, яка складається з кінетичної і потенціальної енергій ядер атомів і електронів. Відомо, що кінетична енергія системи залежить від швидкості руху і маси об'єктів, а потенціальна – від їх взаємного розміщення та сил, що діють між ними. Оскільки електрони в молекулі рухаються набагато швидше, ніж ядра, то можна, нехтуючи кінетичною енергією ядер, розрахувати з певним наближенням повну енергію, вважаючи, що ядра перебувають у спокої і розміщуються на певній відстані одне від одного.

Для характеристики енергії системи, що містить два ізольованих атоми, які наближуються один до одного, застосовують так звані *потенціальні криві* (рис.4.3).

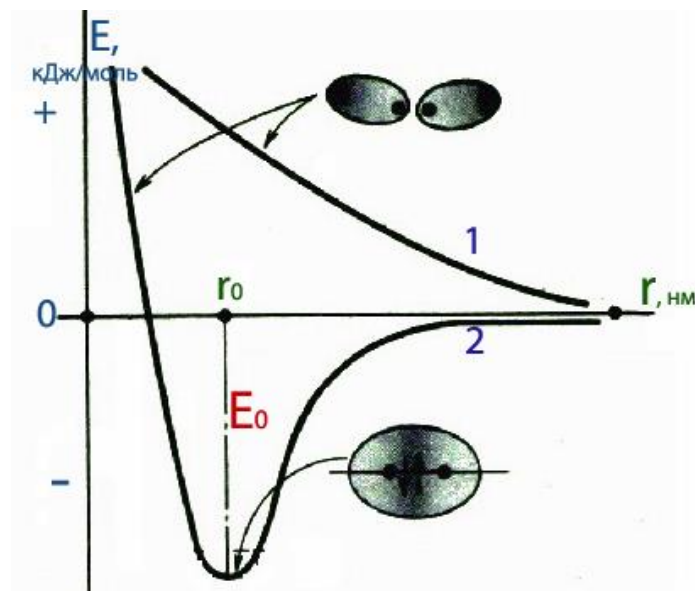


Рисунок 4.3 – Загальний вигляд потенціальних кривих для характеристики змінення енергії системи з двох атомів залежно від відстані між ядрами

На рис.4.3 верхня потенціальна крива 1 відображає збільшення загальної енергії системи у міру зменшення відстані  $r$  між двома атомами, оскільки при зближенні атомів з паралельними спінами переважають сили відштовхування між їх електронними оболонками. При цьому зв'язок не утворюється. Нижня потенціальна крива 2 показує зменшення енергії системи у випадку зближення атомів, що мають антипаралельні спіни, на певну відстань – *довжину зв'язку*  $r_0$ , на якій відбувається утворення хімічного зв'язку. Мінімум на потенціальній кривій 2 визначає *енергію зв'язку*  $E_0$ . При подальшому зближенні атомів починають переважати сили відштовхування між їх ядрами, тому загальна енергія системи зростає. Отже, при утворенні хімічного зв'язку загальна енергія системи, що складається з двох атомів, зменшується (тобто енергія виділяється). Очевидно, що на розрив зв'язку необхідно витратити таку ж енергію, тобто при розриві зв'язку енергія поглинається. Енергія  $E_0$ , необхідна для роз'єднання сполучених атомів і віддалення їх один від одного на таку відстань, на якій між ними не може проходити взаємодія, називається *енергією зв'язку*.

**Енергія зв'язку** – це міра міцності зв'язку, що визначається кількістю енергії, яка виділяється внаслідок утворення зв'язку.

Одиниці вимірювання енергії зв'язку: [кДж/моль] або – рідше – [eV]. Енергія зв'язку характеризує його міцність: чим більше енергія зв'язку, тим він міцніший. Для двохатомних молекул енергія зв'язку  $E_0$  дорівнює енергії дисоціації  $\Delta H_{\text{дис}}$  молекул на атоми. Наприклад, в молекулі водню енергія зв'язку чисельно дорівнює енергії, що виділяється при утворенні молекули  $\text{H}_2$  з атомів  $\text{H}$  (рис.4.4):

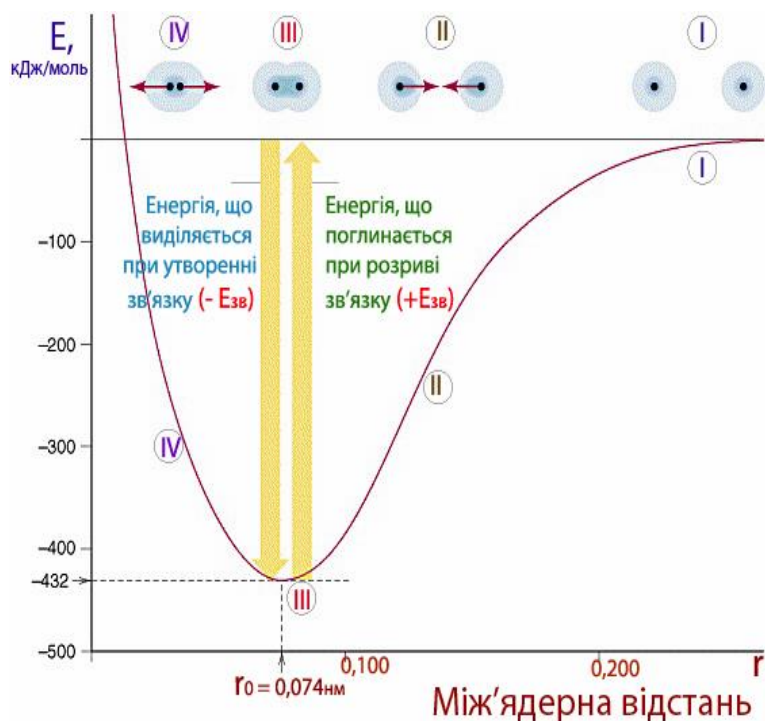
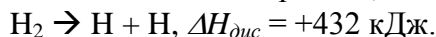


Рисунок 4.4 – Потенціальна крива утворення молекули  $\text{H}_2$ . Стан I: потенціальна енергія двох ізольованих атомів  $\text{H}$ , що мають антипаралельні спіни і перебувають на великій відстані один від одного, дорівнює нулю. Стан II: при поступовому зближенні атомів  $\text{H}$  починають діяти сили притягання ядром одного атома і оболонкою іншого, тому енергія системи зменшується. Стан III: при зближенні атомів на відстань  $r_0=0,074$  нм, яка характеризує довжину зв'язку, на потенціальній кривій виникає мінімум ( $-432$  кДж/моль), що визначає енергію зв'язку  $E_0$  і відповідає такому стану системи, при якому сили притягання і відштовхування врівноважені. Стан IV: при подальшому зближенні атомів (якщо  $r < r_0$ ) переважають сили відштовхування між ядрами, що призводить до різкого зростання енергії системи



Таку ж енергію – енергію дисоціації – необхідно витратити, щоб розірвати зв'язок:



Наведені рівняння доказують, що за абсолютною величиною енергія зв'язку дорівнює енергії дисоціації (розриву) зв'язку ( $|\Delta E_0| = |\Delta H_{\text{дис}}|$ ), але протилежна за знаком. Якщо зв'язок утворюється, то завжди  $\Delta E_0 < 0$ , оскільки загальна енергія системи зменшується (система в даному контексті – це молекула, йон, кристал тощо), а при розриванні зв'язку, навпаки, завжди  $\Delta H_{\text{дис}} > 0$ , тому що система поглинає енергію, щоб зруйнувати зв'язок.

Для багатоатомних молекул користуються величиною середньої енергії зв'язку. Так, для молекул типу  $\text{AB}_n$  середня енергія зв'язку  $E_{\text{AB}}$  дорівнює  $1/n$  частині енергії дисоціації  $\Delta H_{\text{дис}}$  сполуки на атоми:  $\text{AB}_n \leftrightarrow \text{A} + n\text{B}$ ;  $E_{\text{AB}} = \Delta H_{\text{дис}}/n$ .

Чим більше значення  $E_0$ , тим міцніше зв'язок. Зазвичай хімічний зв'язок вважається міцним, якщо його енергія перевищує  $500$  кДж/моль, слабким – при енергії зв'язку менше  $100$  кДж/моль. Якщо при взаємодії атомів виділяється енергія менше  $15$  кДж/моль, то хімічний зв'язок не утворюється – в цьому випадку спостерігається міжмолекулярна взаємодія. Міцність зв'язку послаблюється у міру збільшення довжини зв'язку.

**Довжина зв'язку** – це відстань між ядрами хімічно сполучених атомів.

Довжину зв'язку вимірюють частіше у нанометрах [нм], пікометрах [пм], але інколи – в ангстремах [Å] ( $1\text{нм}=10^{-9}\text{м}$ ,  $1\text{пм}=10^{-12}\text{м}$ ,  $1\text{Å}=10^{-9}\text{м}$ ). Зі збільшенням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок, зростає його довжина. Наприклад, довжини зв'язків у ряду гідрогенгалогендів складають (нм): HF – 0,092; HCl – 0,128; HBr – 0,141; HI – 0,162.

Довжина зв'язку завжди менше суми радіусів двох сполучених атомів, оскільки утворення молекули супроводжується, крім зміни енергії, й зміною густини електронних хмар. Наприклад, якщо при утворенні зв'язку між двома атомами Гідрогену, радіуси яких дорівнюють 0,053 нм, електронні хмари взаємно не проникали б одна в одну, то довжина зв'язку повинна була дорівнювати подвоєному радіусу:  $0,053 \cdot 2 = 0,106$  нм. Насправді ж довжина зв'язку в молекулі  $\text{H}_2$  становить 0,074 нм (рис. 4.5).

Це свідчить про перекривання електронних хмар ізольованих атомів, що відбувається при утворенні зв'язку,

тобто в молекулі змінюється густина і форма електронних хмар порівняно з ізольованими атомами (рис. 4.6).

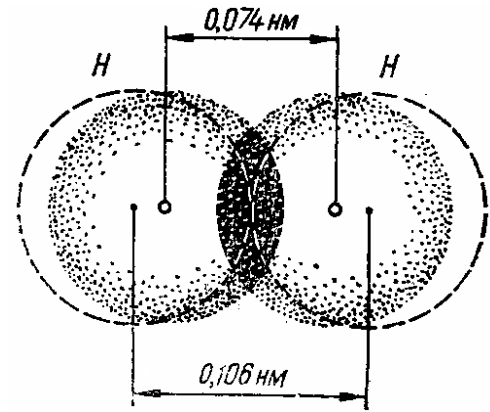


Рисунок 4.5 – Довжина зв'язку в молекулі  $\text{H}_2$

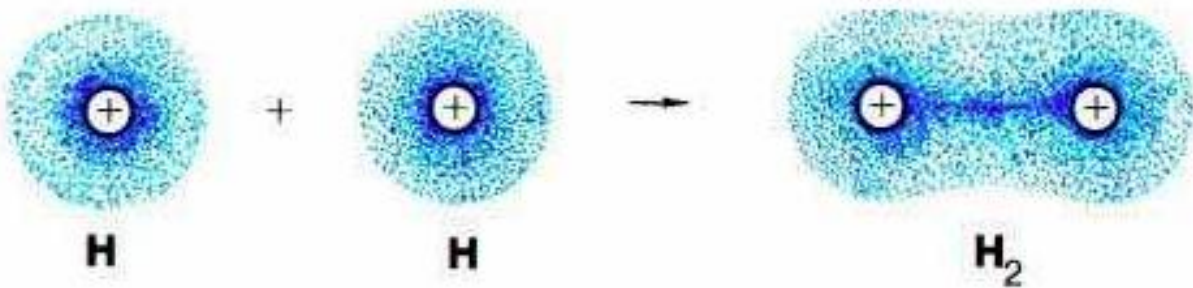


Рисунок 4.6 – Перерозподіл електронної густини електронних хмар атомів Н при утворенні зв'язку Н–Н в молекулі  $\text{H}_2$

Доведено, що при зближенні двох атомів Н з однаковими значеннями спінового квантового числа (*паралельні спіни*:  $\downarrow$  і  $\downarrow$ ) відбувається взаємне відштовхування електронних оболонок, енергія системи зростає, тому зв'язок не утворюється. У випадку різних значень спінового квантового числа (*антипаралельні спіни*:  $\downarrow$  і  $\uparrow$ ) сили притягання переважають над силами відштовхування, що забезпечує вигоду енергії (загальна енергія системи знижується), тому утворюється хімічний зв'язок (рис. 4.7).



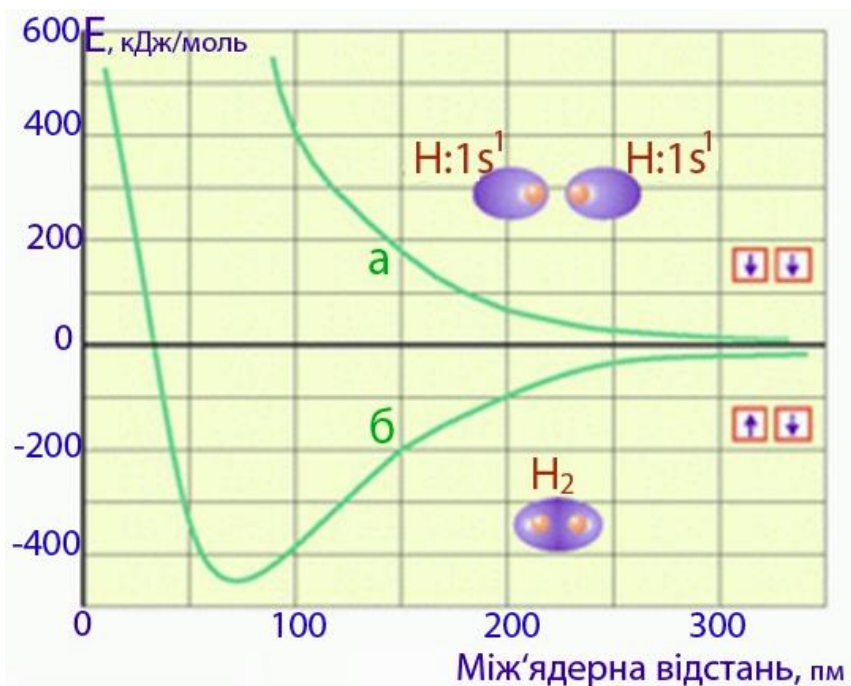


Рисунок 4.7 – Потенціальні криві для системи з двох атомів Н: а) при зближенні атомів, що містять валентні електрони з паралельними спінами ( $\downarrow$  і  $\downarrow$ ), відбувається взаємне відштовхування електронних оболонок, тому зв'язок не утворюється; б) при зближенні атомів, що містять валентні електрони з антипаралельними спінами ( $\downarrow$  і  $\uparrow$ ), спостерігається їх взаємне притягання, внаслідок чого енергія системи зменшується, виникає хімічний зв'язок і утворюється молекула  $H_2$

### 4.3 КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Ковалентний зв'язок – найпоширеніший тип хімічного зв'язку, що здійснюється при взаємодії атомів елементів з однаковими або близькими значеннями електронегативності, тобто елементів однакової хімічної природи або близьких за хімічними властивостями.

Зв'язок атомів за допомогою спільних електронних пар називається ковалентним.

Після відкриття електрона проводилося багато спроб розробити електронну теорію хімічного зв'язку. Найбільш вдалим стали роботи Льюїса (1916 р.), який запропонував розглядати утворення зв'язку як наслідок виникнення спільних для двох атомів електронних пар (рис. 4.8). Для цього кожний атом надає однакову кількість електронів і намагається оточити себе октетом або дублетом електронів, характерним для зовнішньої електронної конфігурації інертних газів (рис. 4.9).

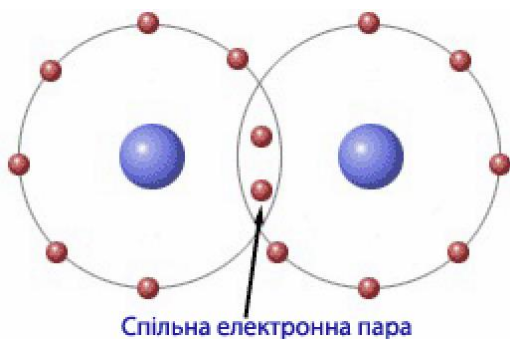


Рисунок 4.8 – Спрощена модель виникнення спільної електронної пари при утворення ковалентного зв'язку

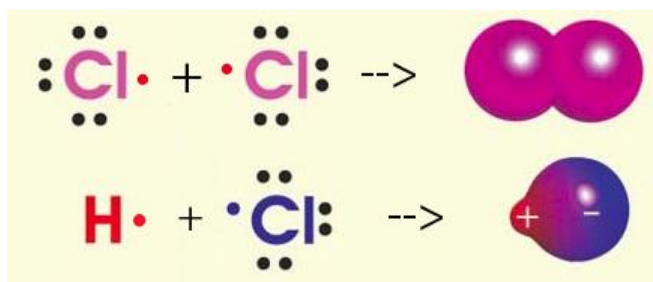


Рисунок 4.9 – Утворення ковалентного зв'язку відповідно до теорії Льюїса

Графічно за методом Льюїса утворення ковалентних зв'язків за рахунок неспарених електронів подають за допомогою точок, які позначають зовнішні електрони атома. Наприклад, схематичне зображення ковалентних зв'язків у молекулах  $H_2$  і  $F_2$  з урахуванням електронної структури атомів елементів Гідрогену ( $H: 1s^1$ ) і Флуору ( $F: 2s^2 2p^5$ ) виглядає як показано на рис.4.10 під моделями утворення відповідних молекул:

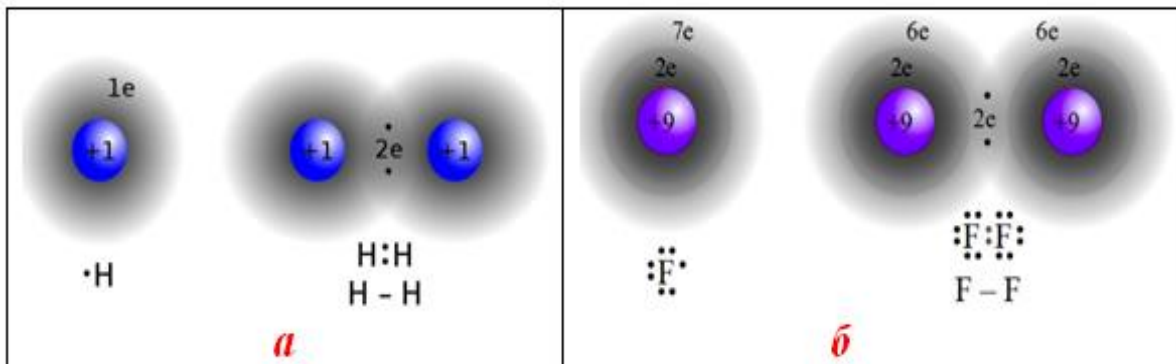


Рисунок 4.10 – Утворення ковалентного зв'язку за рахунок спільної електронної пари в молекулах  $H_2$  і  $F_2$ . Знизу наведені графічні позначення зв'язку за допомогою точок і рисочок

### 4.3.1 МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Основною ознакою ковалентного зв'язку є наявність спільної електронної пари, яка належить обом хімічно сполученим атомам, оскільки перебування двох електронів у полі дії двох ядер енергетично вигідніше, ніж знаходження кожного електрона у полі свого ядра. Однак виникнення спільної електронної пари зв'язку може проходити за різними механізмами: частіше – за обмінним, а інколи – за донорно-акцепторним.

При реалізації **обмінного механізму** кожний із взаємодіючих атомів постачає на утворення спільних двохелектронних хмар однакову кількість електронів з антипаралельними спінами (рис. 4.11а). Наприклад, утворення спільної електронної пари (або спільної двохелектронної хмари) при сполученні двох атомів  $H$ :

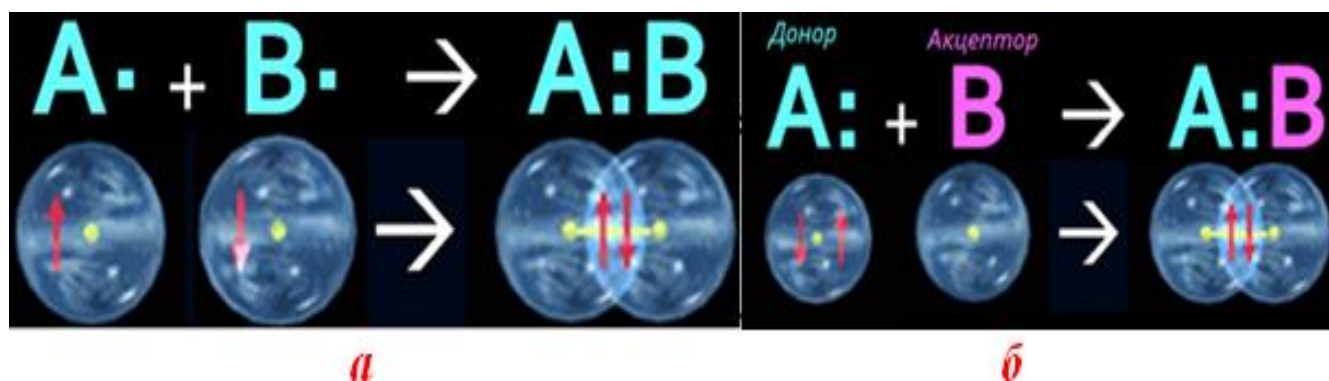
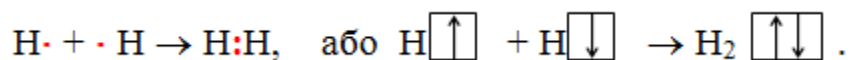


Рисунок 4.11 – Загальна схема утворення ковалентного зв'язку: а) за обмінним механізмом; б) за донорно-акцепторним механізмом

За **донорно-акцепторним механізмом** двохцентровий двохелектронний зв'язок виникає при взаємодії різних частинок. Одна з них – **донор А**: має *незв'язувальну, неподільну* пару



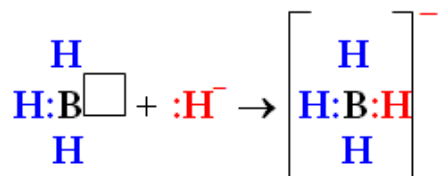
електронів А: (тобто таку, що належить тільки одному атому), а інша **акцептор** В□ – має *вакантну орбіталь* (рис. 4.11б).

*Частинка, яка надає для зв'язку двохелектронну хмару (неподілену пару електронів), називається **донором**, а частинка з вільною орбітальною, яка приймає цю електронну пару, – **акцептором**.*

*Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двохелектронної хмари одного атома та вакантної орбітали іншого називається **донорно-акцепторним**.*

Донорно-акцепторний зв'язок інакше називається *семиполярним* (тобто *напівполярним*), оскільки на атомі-донорі виникає частковий ефективний позитивний заряд  $\delta^+$  (за рахунок того, що його неподільна пара електронів відхилалася від нього), а на атомі-акцепторі – частковий ефективний негативний заряд  $\delta^-$  (завдяки тому, що відбувається зміщення у його бік неподільної електронної пари донора).

Як приклад найпростішого донора електронної пари можна навести гідрид-іон  $\text{H}^-$ , що має неподільну електронну пару. Внаслідок приєднання негативного гідрид-іона до молекули, центральний атом якої має вільну орбіталь (на схемі позначена як порожня квантова комірка □), наприклад  $\text{BH}_3$ , утворюється складний комплексний йон  $\text{BH}_4^-$  з негативним зарядом ( $\text{H}^- + \text{BH}_3 \rightarrow [\text{BH}_4]^-$ ):



Найпростіший акцептор електронної пари – йон Гідрогену, або просто протон  $\text{H}^+$ . Його приєднання до молекули, центральний атом якої має неподільну електронну пару, наприклад до  $\text{NH}_3$ , теж приводить до утворення комплексного йона  $\text{NH}_4^+$ , але вже з позитивним зарядом (рис. 4.12). Розглянуті приклади показують, що здатність атома утворювати ковалентні зв'язки зумовлюється не тільки одноелектронними, а й двохелектронними хмарами за наявності вільних орбіталей. Теорія Льюїса (1916 р.) щодо утворення зв'язку як наслідок виникнення спільних для двох атомів електронних пар показувала механізм утворення ковалентного зв'язку, проте не могла пояснити його природи, оскільки уявлення про хвильові властивості електронів виникли значно пізніше, з розвитком квантової механіки.

Перша *квантово-механічна теорія ковалентного зв'язку* була створена Гейтлером і Лондоном (1927 р.) для опису молекули водню, а потім застосована Полінгом до багатоатомних молекул. Ця теорія одержала назву *метод валентних зв'язків* (ВЗ). Паралельно Маллікеном і Гундом розвивався інший підхід для пояснення ковалентного зв'язку – *метод молекулярних орбіталей* (МО).

Основне положення, на якому ґрунтуються обидва методи, полягає у тому, що багатоелектронна хвильова функція для молекули утворюється з одноелектронних функцій, кожна з яких описує відповідний електрон. У цих методах використовуються різні підходи до побудови вихідної хвильової функції та різні уявлення про електронну будову молекул.

У методі МО молекула розглядається як єдине ціле, де кожний електрон рухається у полі інших електронів і ядер, а її стан описується сукупністю електронних молекулярних орбіталей.

Метод ВЗ дає більш наочне уявлення про будову молекули і характерні особливості ковалентного зв'язку, тому він частіше застосовується для якісного вирішування питань хімічного зв'язку.

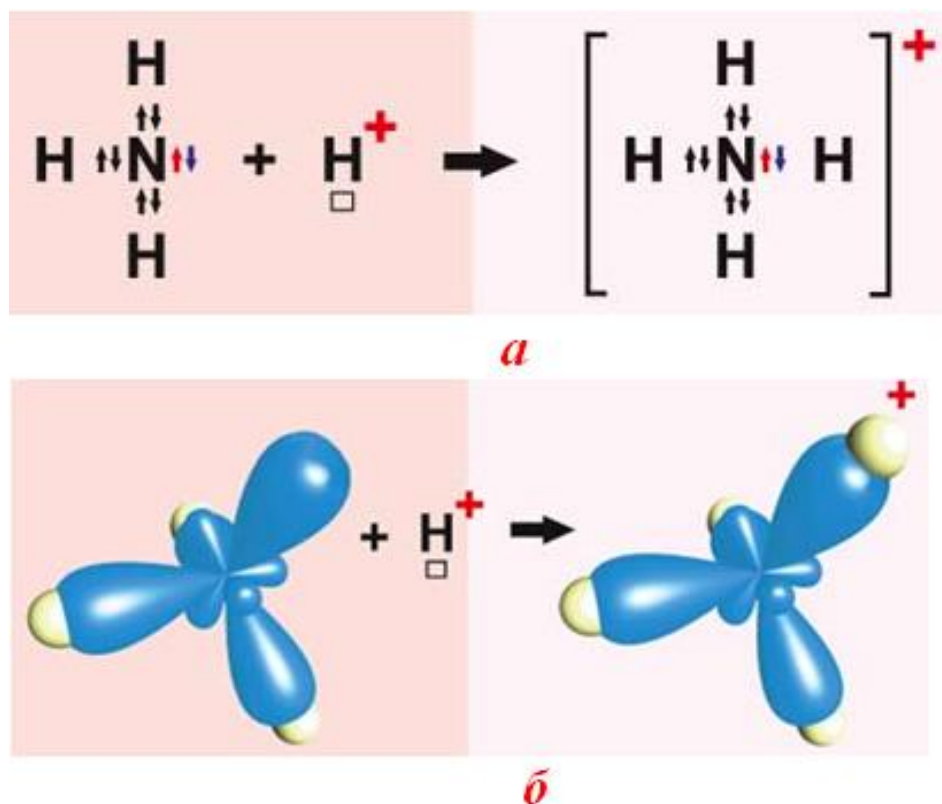


Рисунок 4.12 – Утворення ковалентного зв'язку в йоні амонію  $\text{NH}_4^+$ : а) схема зі структурними формулами; б) схема з просторовими моделями

### 4.3.2 МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Метод ВЗ ґрунтується на положенні, відповідно до якого кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою узагальнених електронних хмар. Інакше кажучи, хімічний зв'язок, локалізований між двома атомами, є *двоелектронним та двоцентровим* і утворюється внаслідок перекривання атомних електронних орбіталей. У місці перекривання (яке розміщується між атомами) електронна густина максимальна, тобто ймовірність перебування спільних електронних пар у між'ядерному просторі більша, ніж в інших місцях молекули. Завдяки цьому зростають сили притягання між позитивно зарядженими ядрами і негативно зарядженими електронами, що приводить до виграшу в енергії і, як наслідок, до утворення молекули. Причому при зближенні двох атомів, спіни електронів яких напрямлені паралельно, збільшується сила їхнього відштовхування. У разі зближення атомів з протилежно напрямленими спінами електронів збільшується сила притягання, але лише при наближенні до певної відстані, після чого починається відштовхування ядер (рис.4.3).

Отже, *основні положення методу ВЗ* стисло можна викласти так: кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою однієї або декількох спільних електронних пар, при цьому електронні орбіталі взаємодіючих атомів перекриваються; міцність зв'язку залежить від ступеня перекривання електронних орбіталей; умовою утворення ковалентного зв'язку є антинапрямленість спінів електронів (рис. 4.13); завдяки цьому виникає узагальнена електронна орбіталь з найбільшою електронною густиною у

між'ядерному просторі, що забезпечує притягання позитивно заряджених ядер один до одного і супроводжується зменшенням загальної енергії системи.

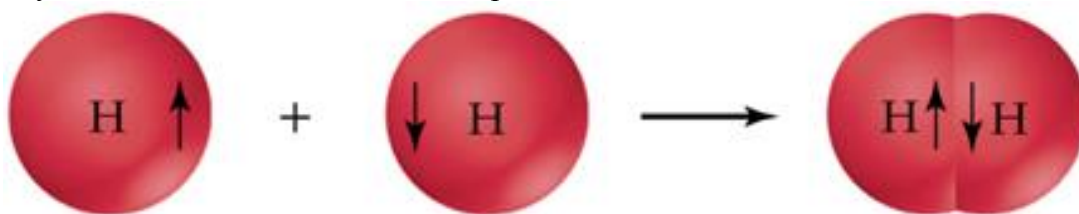


Рисунок 4.13 – Антинапрямленість спінів електронів при перекриванні орбіталей – умова виникнення ковалентного зв'язку

### 4.3.3 МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Метод валентних зв'язків, незважаючи на його наочність і простоту у використанні, не здатний пояснити деякі властивості сполук з ковалентним зв'язком, особливо у тих випадках, коли визначальну роль в утворенні зв'язку відіграють не спільні електронні пари, а окремі неспарені електрони. Наприклад, метод ВЗ не може чітко аргументувати існування йону  $\text{H}_2^+$ , який містить два протони і тільки один електрон. Це вдається зробити за допомогою теорії молекулярних орбіталей (МО), яка вважається найважливішим методом обчислювальної квантової хімії. Згідно з цим методом частинка утворюється лише тоді, коли взаємне відштовхування ядер компенсується їх притяганням до електронів, а це можливо при локалізації електронів між ядрами – в області зв'язування. У протилежному випадку сили відштовхування не компенсуються силами притягання – при цьому електрон перебуває в області антизв'язування, або розпушування.

Метод МО базується на уявленні про молекулу як про єдине ціле і поширює квантомеханічні залежності, що діють в атомі, на всю молекулу. Припускається, що кожний електрон у молекулі перебуває у складній взаємодії з усіма іншими електронами і з усіма атомними ядрами. Тому стан електронів в молекулі можна описати як сукупність молекулярних електронних орбіталей, які характеризуються власними наборами молекулярних квантових чисел. Згідно з методом МО молекула містить дискретні енергетичні рівні, яким відповідають хвильові функції  $\psi$  (тобто молекулярні орбіталі), що й визначають властивості електронів у даному енергетичному стані.

*Хвильова функція  $\psi$ , що залежить від чотирьох квантових чисел, має конкретний математичний вираз і задовольняє граничним умовам, називається молекулярною орбіталлю.*

На відміну від одноцентрових атомних орбіталей (АО) молекулярні орбіталі (МО) є багаточентровими: орбіталі в молекулі є спільними для всіх атомів, що входять до складу молекули, оскільки кожний електрон перебуває у полі дії всіх ядер та всіх інших електронів.

Коли електрон одного атома попадає у сферу дії електронної оболонки та ядра іншого атома, характер руху цього електрона (а отже й хвильова функція) змінюється. Для її визначення використовують спосіб лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО), який полягає у знаходженні суми чи різниці хвильових функцій АО, помножених на деякі постійні коефіцієнти, що залежать від електронегативності елементів і ураховують частку атомних орбіталей кожного атома при утворенні молекулярних орбіталей. Наприклад, хвильові функції (або МО) молекули  $\text{H}_2$  можуть дати дві лінійні комбінації. Коли хвильові функції складаються, то в області перекривання електронна густина, яка є пропорційною  $\psi^2$ , стає більшою, тому між ядрами виникає надлишковий негативний заряд – утворюється зв'язувальна молекулярна орбіталь ( $\text{MO}_{\text{зв}}$ ), завдяки чому ядра притягуються одне до одного (рис.4.14 а). Якщо хвильові функції,

навпаки, віднімаються, електронна густина між ядрами стає рівною нулю, електронна хмара виштовхується з між'ядерної області – при цьому утворюється *розпушувальна молекулярна орбіталь* ( $MO_{розп}$ ), яка не здатна сполучати атоми (рис.4.14 б).

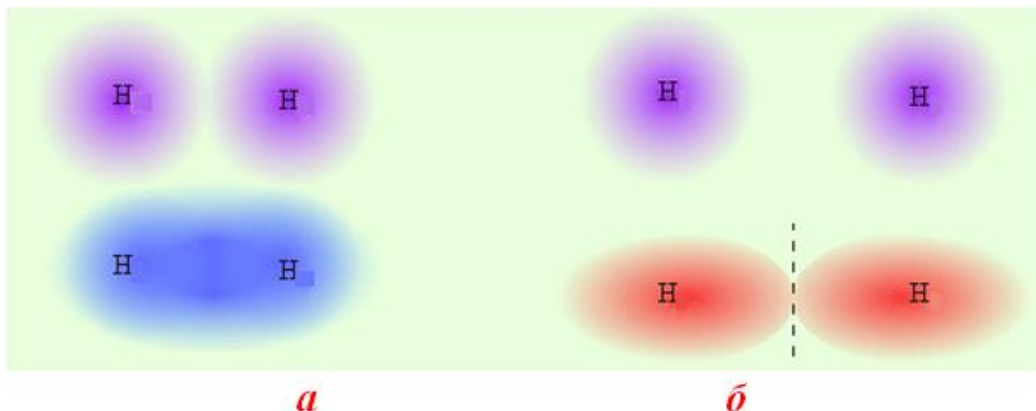


Рисунок 4.14 – Модель утворення молекулярних орбіталей в молекулі  $H_2$  при зближенні двох атомів H: а) зв'язувальна МО, при якій електронна густина в між'ядерному просторі збільшується; б) розпушувальна МО (пунктиром показана площина, на якій електронна густина дорівнює нулю)

### Основні положення методу МО:

Метод МО розглядає утворення хімічних зв'язків як результат руху всіх електронів у сумарному полі, створеному всіма електронами і всіма ядрами вихідних атомів. Проте оскільки основний вклад в утворення зв'язків дають електрони зовнішніх (валентних) оболонок, зазвичай обмежуються розглядом лише цих електронів.

Молекулярні орбіталі утворюються при лінійному комбінуванні АО при їх достатньому зближенні. Сукупність МО із зазначенням типу і кількості електронів на кожній орбіталі дає електронну конфігурацію молекули. МО є аналогом атомної орбіталі (АО): подібно до того, як електрони в атомах розміщуються на АО, спільні електрони в молекулі розміщуються на МО. По аналогії з атомними s-, p-, d-, f-орбіталями молекулярні орбіталі позначають грецькими буквами  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ -.

Для утворення МО атомні орбіталі повинні мати близькі значення енергії та приблизно подібну симетрію відносно напрямку взаємодії.

Число МО дорівнює загальному числу АО, з яких комбінуються МО: з  $n$  вихідних АО виникає  $n$  МО.

Розрізняють три типи молекулярних орбіталей:

*зв'язувальні МО*, електрони на яких зміцнюють зв'язок. Зв'язувальні орбіталі позначаються символами  $\sigma_{зв}$ ,  $\pi_{зв}$ ,  $\delta_{зв}$ ,  $\gamma_{зв}$ . (досить часто індексом нехтують, обмежуючись одними буквами:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ). Щоб показати, з яких атомних орбіталей виконано лінійну комбінацію, до позначення МО додають символ вихідної АО, наприклад,  $\sigma_{зв}2s$ ,  $\sigma_{зв}2p_x$ ,  $\pi_{зв}2p_y$ ,  $\pi_{зв}2p_z$ ;

*розпушувальні МО*, які дестабілізують хімічний зв'язок. Їх позначають символами  $\sigma_{розп}$ ,  $\pi_{розп}$ ,  $\delta_{розп}$ ,  $\gamma_{розп}$ , але інколи замість індекса відмічають просто зірочкою:  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ . Як і у випадку зв'язувальних МО, до позначення розпушувальної орбіталі додається символ вихідної АО:  $\sigma_{розп}2s$ ,  $\sigma_{розп}2p_x$ ,  $\pi_{розп}2p_y$ ,  $\pi_{розп}2p_z$  (або  $\sigma^*2s$ ,  $\sigma^*2p_x$ ,  $\pi^*2p_y$ ,  $\pi^*2p_z$ ). Слід наголосити, що з атомних  $p_x$ -орбіталей, орієнтованих вздовж вісі  $x$ , утворюються молекулярні  $\sigma$ -МО ( $\sigma_{зв}p_x$  і  $\sigma_{розп}p_x$ ), а з  $p_y$ - і  $p_z$ -АО, розміщених перпендикулярно до вісі зв'язку, –  $\pi$ -МО (відповідно  $\pi_{зв}p_y$  і  $\pi_{зв}p_z$ ,  $\pi_{розп}p_y$  і  $\pi_{розп}p_z$ );

*незв'язувальні МО*, які не беруть безпосередньої участі в утворенні зв'язку ( $\sigma_{незв}$ ,  $\pi_{незв}$ ).

Якщо відбувається зближення двох однакових умовних атомів А і В, що мають s- і p-орбіталі, молекулярні орбіталі утворюються як лінійні комбінації атомних орбіталей, причому складання АО дає зв'язувальні МО, а віднімання – розпушувальні. Таким чином, внаслідок лінійної комбінації двох s-АО утворюються  $\sigma_{зв}$ - і  $\sigma_{розп}$ -МО (рис. 4.15):

$$\Psi_{зв} = \psi_s(A) + \psi_s(B) \quad \text{і} \quad \Psi_{розп} = \psi_s(A) - \psi_s(B).$$

Аналогічний результат (утворення  $\sigma_{зв}$  і  $\sigma_{розп}$  молекулярних орбіталей) буває при лінійній комбінації атомних s- і  $p_x$ -орбіталей (рис. 4.16):

$$\Psi_{зв} = \psi_s(A) + \psi_{p_x}(B) \quad \text{і} \quad \Psi_{розп} = \psi_s(A) - \psi_{p_x}(B).$$

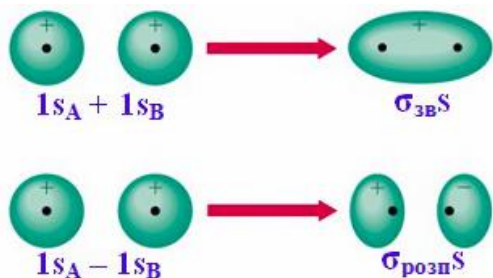


Рисунок 4.15 – Схема утворення зв'язувальних і розпушувальних молекулярних орбіталей із вихідних s-орбіталей атомів А і В. При відніманні хвильових функцій на розпушувальних МО відбувається *розрив електронної густини* у між'ядерному просторі, внаслідок чого виникає вузлова площина (показана пунктирною лінією), перпендикулярна вісі зв'язку, в якій електронна густина дорівнює нулю

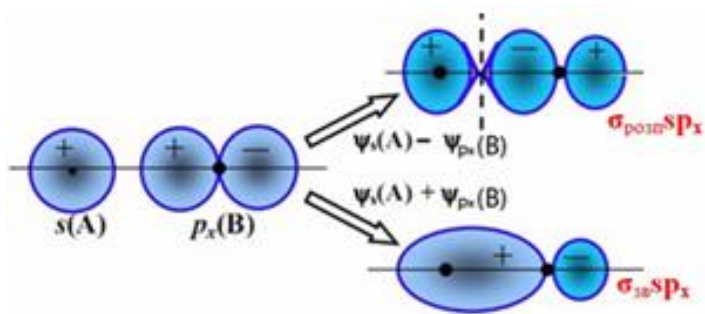


Рисунок 4.16 – Схема утворення зв'язувальних і розпушувальних молекулярних орбіталей із вихідних s-і  $p_x$ -орбіталей атомів А і В. При відніманні хвильових функцій на розпушувальних МО відбувається *розрив електронної густини* у між'ядерному просторі, внаслідок чого виникає вузлова площина (показана пунктирною лінією), перпендикулярна вісі зв'язку, в якій електронна густина дорівнює нулю

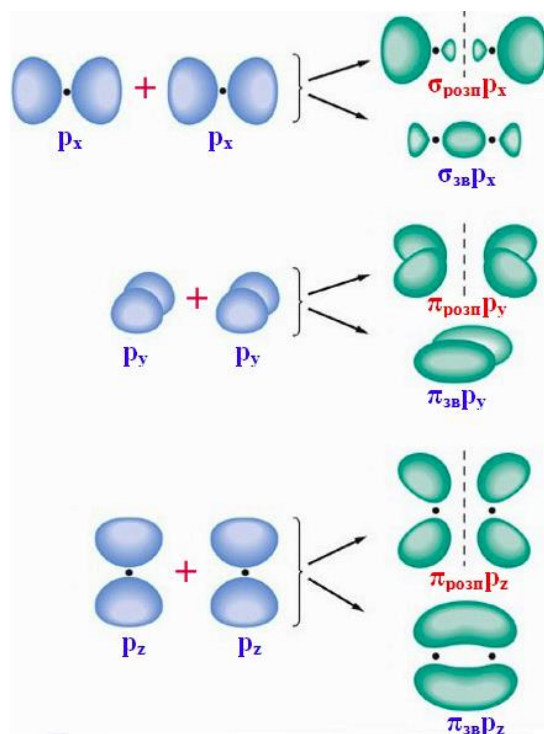
Однак, як вже зазначалося, комбінація  $p$ -орбіталей може приводити до двох різних типів молекулярних орбіталей – не тільки  $\sigma$ -МО, але й  $\pi$ -МО. Для прикладу візьмемо лінійну комбінацію двох вихідних  $p_z$ -орбіталей (перпендикулярних до вісі зв'язку), яка дає  $\pi_{зв}$ - і  $\pi_{розп}$ -молекулярні орбіталі (рис.4.17):

$$\Psi_{зв} = \psi_{p_z}(A) + \psi_{p_z}(B) \quad \text{і} \quad \Psi_{розп} = \psi_{p_z}(A) - \psi_{p_z}(B).$$

На зв'язувальних МО повна енергія електронів є суттєво меншою, ніж на вихідних АО, а на розпушувальних – більшою. За абсолютною величиною зростання енергії електронів на розпушувальних орбіталях дещо більше, ніж зменшення енергії на зв'язувальних МО. *Електрон на зв'язувальній орбіталі забезпечує зв'язок між атомами і стабілізує молекулу, а електрон на розпушувальній орбіталі навпаки дестабілізує молекулу, послаблюючи зв'язок між атомами:*

$E_{розп} > E_{зв}$ . Для порівняння енергії при утворенні МО з вихідних АО застосовують *енергетичні діаграми* (рис.4.18).





4.17 – Схема утворення зв'язувальних і розпушувальних молекулярних орбіталей із вихідних  $p_x$ -,  $p_y$ - і  $p_z$ -орбіталей атомів А і В. При відніманні хвильових функцій на розпушувальних МО відбувається розрив електронної густини у між'ядерному просторі, внаслідок чого виникає вузлова площина (показана пунктирною лінією), перпендикулярна вісі зв'язку, в якій електронна густина дорівнює нулю

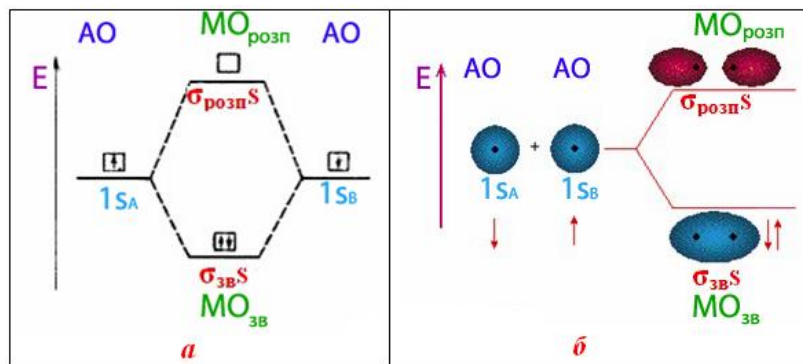


Рисунок 4.18 – Енергетична діаграма утворення МО при комбінації атомних s-орбіталей: а) графічний тип діаграми; б) діаграма з умовним зображенням s-АО та  $\sigma$ - і  $\pi$ -МО

Електрони заповнюють МО подібно до атомних орбіталей у порядку збільшення енергії. Причому, відповідно до принципу Паулі на кожній МО може максимально знаходитися два електрони. Якщо МО мають однакову енергію (наприклад,  $\pi_{св}ns$  чи  $\pi_{св}np_x$ -орбіталі), то заповнення проходить згідно з правилом Хунда таким чином, щоб спіновий момент молекули був найбільшим.

МО двохатомних молекул першого і початку другого періоду (до азоту  $N_2$  включно) розміщуються в ряд:



а МО двохатомних молекул кінця другого періоду (рис.4.19) – в ряд:



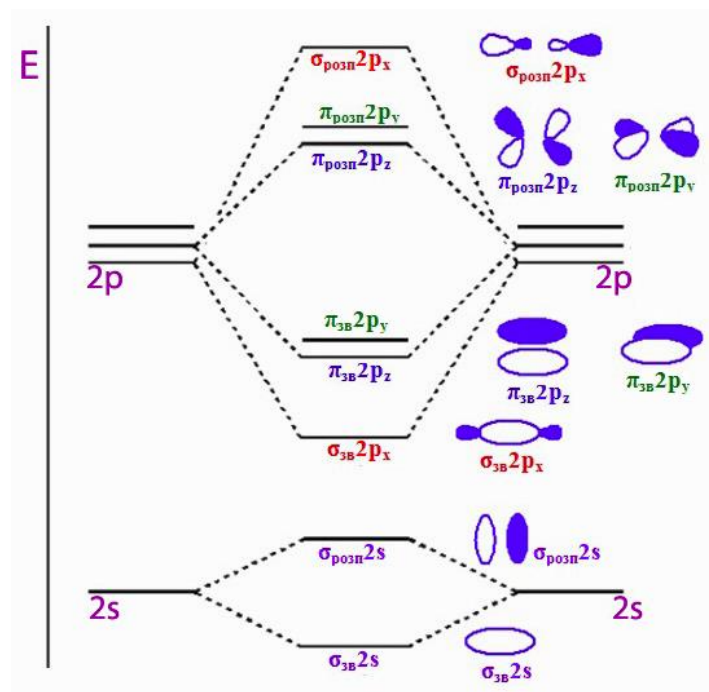


Рисунок 4.19 – Енергетична діаграма утворення  $\sigma$ - і  $\pi$ -МО при комбінації атомних 2s- і 2p-орбіталей елементів другого періоду (до азоту  $N_2$ )

У методі МО замість кратності зв'язку, яка є характеристикою ковалентного зв'язку за методом ВЗ, вводиться поняття **порядок зв'язку  $n$**  – це напіврізниця між кількостями зв'язувальних ( $N_{зв}$ ) і розпушувальних ( $N_{розп}$ ) електронів:

$$n = 1/2(N_{зв} - N_{розп}).$$

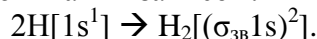
Порядок зв'язку може дорівнювати нулю, цілому чи дробовому додатньому числу. Значення  $n=0$  доводить, що молекула не утворюється.

Метод МО дозволяє пояснити властивості сполук з ковалентним зв'язком. Наприклад, наявність неспарених електронів на молекулярних орбіталях визначає *парамагнітність* сполуки, а якщо всі електрони є спареними, молекула *діамагнітна*, тобто позбавлена магнітних властивостей. Нагадаємо, що за магнітними властивостями всі речовини поділяються на дві групи: *діамагнітні*, які у звичайному стані не мають магнітних властивостей і виштовхуються з магнітного поля, та *парамагнітні*, які виявляють магнітні властивості і тому втягуються у магнітне поле.

Застосування методу МО розглянемо на прикладі будови молекули водню  $H_2$  та утворених з неї молекулярних йонів  $H_2^+$  і  $H_2^-$ .

При утворенні молекули  $H_2$  з двох вихідних атомів H, електрони яких мають антипаралельні спіни, відбувається перекривання вихідних 1s-АО, що перебувають у певному енергетичному стані. Внаслідок цього виникають дві МО, одна з яких (зв'язувальна  $\sigma_{зв}1s$ ) має меншу енергію порівняно з енергією атомних орбіталей і тому на енергетичній діаграмі розміщується нижче АО, а інша (розпушувальна  $\sigma_{розп}1s$ ) – вище (рис.4.20). Згідно з принципом найменшої енергії електрони при переході з АО на МО будуть займати саме зв'язувальну орбіталь, енергія якої менше, ніж у розпушувальній. Отже, перехід двох електронів з 1s-АО на  $\sigma_{зв}$ -молекулярну орбіталь сприяє зниженню загальної енергії системи; цей енергетичний вигравш визначає енергію зв'язку між атомами в молекулі  $H_2$  (табл.4.1).

Процес утворення МО з АО виражають таким записом:





Порядок зв'язку, який обчислюється за формулою

$$n = 1/2(N_{зв.} - N_{розп.}) = 1/2(2 - 0) = 1,$$

показує, що в молекулі  $H_2$  здійснюється одинарний зв'язок. А відсутність неспареного електрона на МО свідчить, що водень  $H_2$  належить до діаманітних речовин.

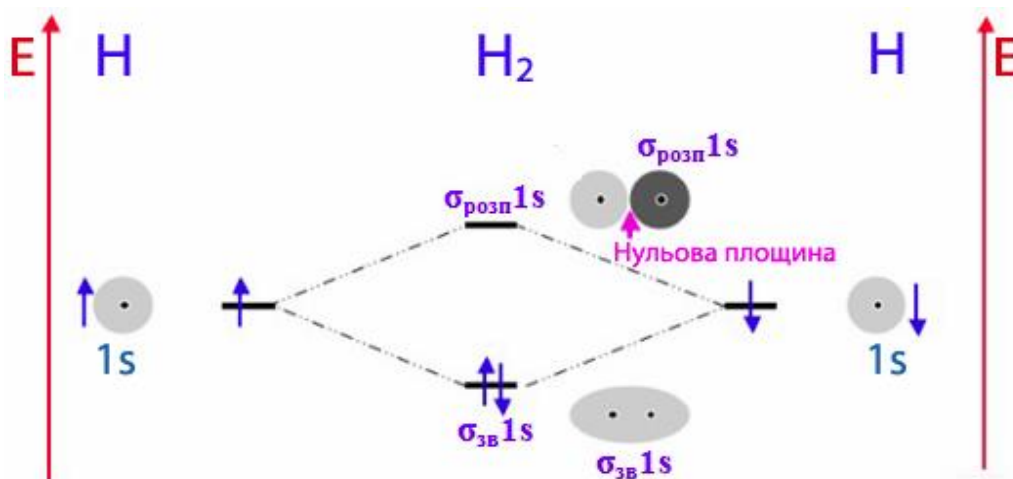
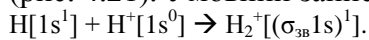


Рисунок 4.20 – Енергетична діаграма утворення молекулярних орбіталей молекули  $H_2$  з вихідних атомних орбіталей двох ізольованих атомів H

В молекулярному йоні  $H_2^+$  єдиний електрон буде розміщуватися на зв'язувальній орбіталі (рис. 4.21). Умовний запис процес утворення  $H_2^+$



означає, що на  $\sigma_{зв}$ -МО, утвореній з двох 1s-АО атома H і йона  $H^+$ , міститься один електрон.

Порядок зв'язку, який не дорівнює нулю

$$n = 1/2(N_{зв.} - N_{розп.}) = 1/2(1 - 0) = 1/2,$$

свідчить про можливість існування досить стійкої частинки – молекулярного йона  $H_2^+$  з парамагнітними властивостями завдяки наявності неспареного електрона.

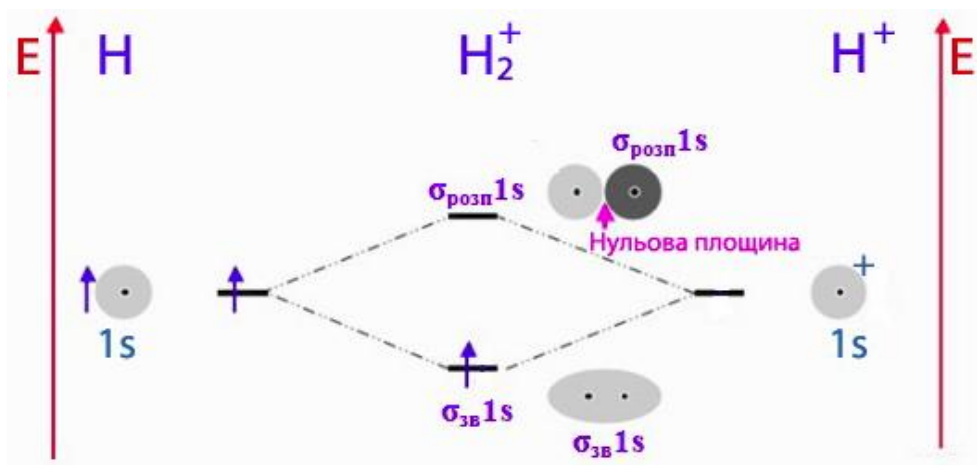
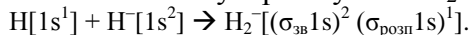


Рисунок 4.21 – Енергетична діаграма утворення МО для молекулярного йона  $H_2^+$

У молекулярному йоні  $H_2^-$  на двох МО розміщуються вже три електрони:



Якщо два електрони при утворенні молекули  $H_2$  згідно з принципом найменшої енергії потрапляють на зв'язувальну МО з меншою енергією і тому дають енергетичний вигравш, то в йоні  $H_2^-$  третій електрон повинний підвищувати енергію, оскільки єдиним варіантом для нього є заповнення розпушувальної орбіталі (рис. 4.22).

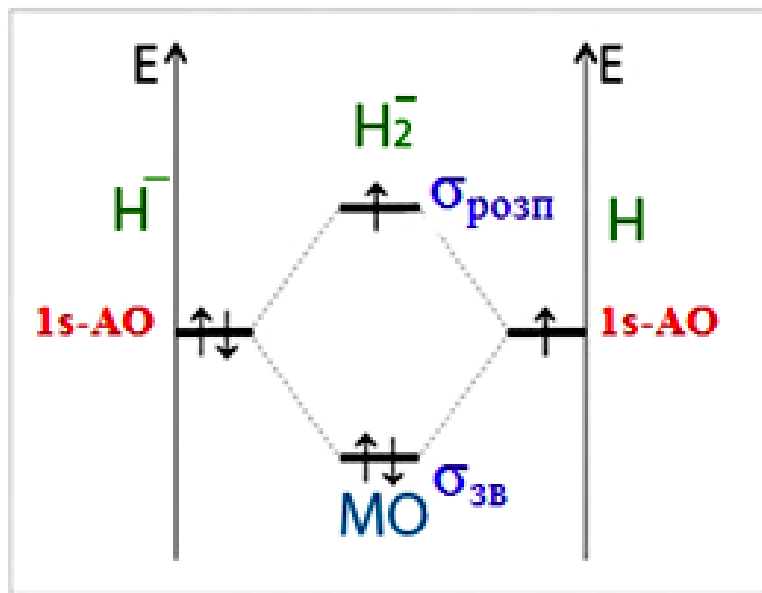


Рисунок 4.22 – Енергетична діаграма утворення МО для молекулярного йона  $H_2^-$

Однак вигравш в енергії за рахунок двох електронів на зв'язувальній МО перебільшує втрати енергії одним електроном на розпушувальній МО, тому така частинка теж може існувати. Порядок зв'язку в молекулярному йоні  $H_2^-$  дорівнює:

$$n = 1/2(N_{зв} - N_{розп}) = 1/2(2 - 1) = 1/2,$$

а наявність неспареного електрона визначає парамагнітні властивості йона  $H_2^-$ .

Якщо для останнього елемента першого періоду Гелію ( $He: \dots 2s^2$ ) на підставі методу МО оцінити можливість утворення молекули  $He_2$  і молекулярного йона  $He_2^+$ , то очевидно, що гіпотетична молекула  $He_2$  існувати не може, оскільки знаходження двох електронів на  $\sigma_{зв} 1s$ -молекулярній орбіталі і двох – на  $\sigma_{розп} 1s$ -МО дає нульовий порядок зв'язку:

$$n = 1/2(N_{зв} - N_{розп}) = 1/2(2 - 2) = 0,$$

що підтверджує неможливість утворення молекули  $He_2$ . А у випадку молекулярного йона  $He_2^+$  порядок зв'язку дорівнює:

$$n = 1/2(N_{зв} - N_{розп}) = 1/2(2 - 1) = 1/2,$$

тому такий йон може утворюватися.

Згідно з теорією МО підвищення порядку зв'язку зміцнює зв'язок і зменшує його довжину, що позначається на величині енергії зв'язку (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Енергія, довжина і порядок зв'язку в молекулах і молекулярних йонах елементів I періоду

Молекулярні параметри	Молекули і молекулярні йони				
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	He <sub>2</sub>	He <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Заряд ядра (кількість протонів)	1	1	1	2	2
Загальне число електронів	2	1	3	4	3
$\sigma_{розп.}$	—	—	↓	↓↑	↓
$\sigma_{зв.}$	↓↑	↓	↓↑	↓↑	↓↑
$E_{зв.}$ кДж/моль	435	256	124	0	230
Довжина зв'язку, $r^0$ , нм	0,075	0,106	0,137	—	0,108
Порядок зв'язку	1	0,5	0,5	0	0,5

Змінення енергії молекулярних орбіталей  $\sigma_{зв}$ -МО і  $\sigma_{розп}$ -МО залежить від міжатомної відстані  $r$ . При великій відстані між атомами енергія зв'язувальної та розпушувальної МО мало відрізняється від енергій АО (рис.4.23). Однак у міру зближення атомів до відстані  $r_0$ , що відповідає довжині зв'язку, енергія досягає мінімуму і визначає енергію зв'язку  $E_{зв}$  в молекулі. При подальшому зближенні атомів (при  $r > r_0$ ) енергії обох молекулярних орбіталей ( $\sigma_{зв}$  і  $\sigma_{розп}$ ) різко зростають, оскільки сили відштовхування між ядрами починають переважати над силами притягання ядер до електронної густини зв'язку.

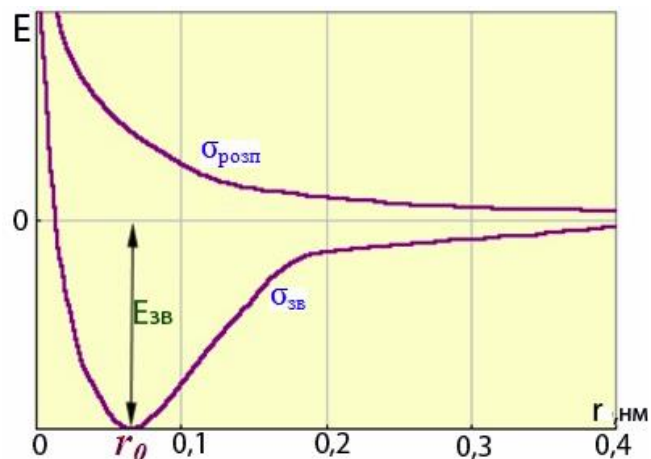
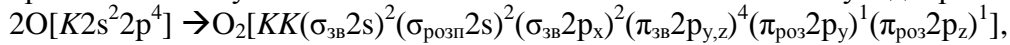


Рисунок 4.23 – Енергії молекулярних орбіталей  $E$  ( $\sigma_{зв}$  і  $\sigma_{розп}$ ) в молекулі H<sub>2</sub> залежно від між'ядерної відстані  $r$

Для елементів **другого періода** застосування методу МО має невеликі особливості, пов'язані з тим, що валентні електрони розташовуються на другому енергетичному рівні, а перший електронний шар, який позначають літерою  $K$ , стає вже внутрішнім. Однак електрони з  $K$ -шару заповнюють незв'язувальні МО, тому їх внесок при утворенні зв'язку можна вважати незначним.

Більш докладно розглянемо особливості методу МО на прикладі молекули O<sub>2</sub> (рис.4.24). Два атоми Оксигену (O: ...2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>) на зовнішньому рівні містять по чотири орбіталі: одну 2s- і три 2p-

АО, на яких знаходяться по шість електронів. Отже молекулярних орбіталей повинно утворитися вісім (оскільки їх число визначається загальною кількістю вихідних АО): дві 2s-АО дадуть дві  $\sigma$ -МО (зв'язувальну і розпушувальну), наступні дві 2p<sub>x</sub>-АО – ще дві  $\sigma$ -орбіталі ( $\sigma_{зв}$  і  $\sigma_{розп}$ ), а 2p<sub>y</sub>-АО і 2p<sub>z</sub>-АО – чотири  $\pi$ -орбіталі (дві  $\pi_{зв}$  і дві  $\pi_{розп}$ ). Загальна кількість електронів дорівнює 12 (по шість від кожного атома Оксигену), розподіл яких при утворенні молекулярних орбіталей молекули кисню з АО ізольованих атомів Оксигену відображають таким рівнянням:



де літерою K позначений перший енергетичний рівень атомів O.

Дванадцять валентних електронів двох атомів O розміщуються згідно з принципом Паулі, правилом Хунда та шкалою енергій МО для елементів другого періоду (після N<sub>2</sub>)

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \pi^* 2p_x.$$

Наявність неспарених електронів зумовлює існування парамагнітних властивостей у O<sub>2</sub>.

Порядок зв'язку

$$n = 1/2(N_{зв.} - N_{розп.}) = 1/2(8 - 4) = 2,$$

доводить, що в молекулі O<sub>2</sub> здійснюється подвійний зв'язок.

Для порівняння з молекулою O<sub>2</sub> цікаво оцінити порядок і міцність зв'язку в молекулярних йонах O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (з них два останні часто зустрічаються у пероксидах і надпероксидах):

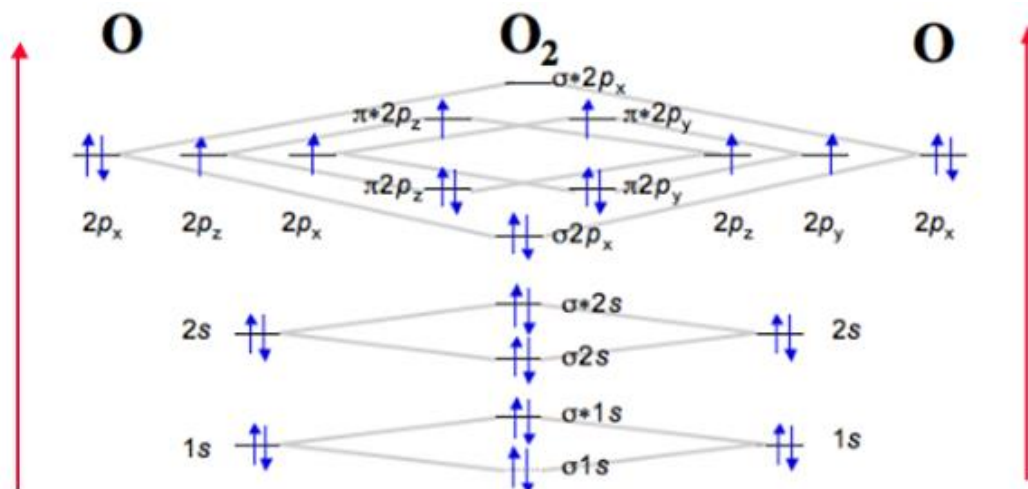
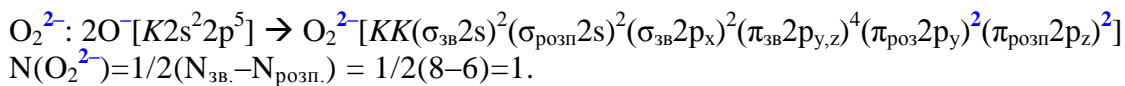
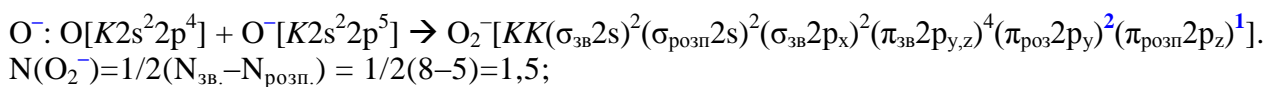
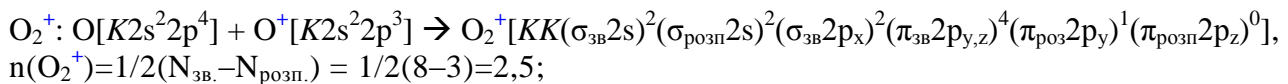
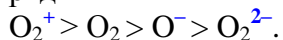


Рисунок 4.24 – Енергетична діаграма утворення молекулярних орбіталей в молекулі O<sub>2</sub>

Порядок зв'язку найвищий у позитивно зарядженого молекулярного йона O<sub>2</sub><sup>+</sup>, у якого розпушувальна МО містить на один електрон менше, ніж у O<sub>2</sub>, а найнижчий – у негативного дво зарядного йона O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, що має на розпушувальних МО на два електрони більше, ніж молекула O<sub>2</sub>. При переході від O<sub>2</sub> до молекулярних йонів змінюється кількість електронів на розпушувальних орбіталях. При цьому видалення одного електрона з  $\pi_{розп} 2p$ -МО при утворенні молекулярного катіона O<sub>2</sub><sup>+</sup> підвищує порядок зв'язку, а це збільшує енергію і зменшує довжину

зв'язку. Напроти, при утворенні молекулярних аніонів  $O_2^-$  і  $O_2^{2-}$  кількість електронів на  $\pi_{\text{розп}}2p$ -МО зростає, тому зв'язок послаблюється і подовжується. Отже, міцність зв'язку зменшується у ряді



Утворення молекулярних орбіталей для інших елементів другого періода наведено у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Молекулярні орбіталі двохатомних гомоядерних молекул для елементів другого періода

Формула молекули*	Електронна конфігурація АО вихідного атома	Молекулярні орбіталі
$Li_2$	$2Li[KK2s^1]$	$Li_2[KK(\sigma_{3B}2s)^2]$
$(Be_2)$	$2Be[KK2s^2]$	$Be_2[KK(\sigma_{3B}2s)^2(\sigma_{\text{розп}}2s)^2]$
$B_2$	$2B[KK2s^2 2p^1]$	$B_2[KK(\sigma_{3B}2s)^2(\sigma_{\text{розп}}2s)^2(\pi_{3B}2p_x)^1(\pi_{3B}2p_z)^1]$
$C_2$	$2C[KK2s^2 2p^2]$	$C_2[KK(\sigma_{3B}2s)^2(\sigma_{\text{розп}}2s)^2(\pi_{3B}2p_{y,z})^4]$
$N_2$	$2N[KK2s^2 2p^3]$	$N_2[KK(\sigma_{3B}2s)^2(\sigma_{\text{розп}}2s)^2(\pi_{3B}2p_{y,z})^4(\sigma_{3B}2p_x)^2]$
$O_2$	$2O[KK2s^2 2p^4]$	$O_2[KK(\sigma_{3B}2s)^2(\sigma_{\text{розп}}2s)^2(\sigma_{3B}2p_x)^2(\pi_{3B}2p_{y,z})^4(\pi_{\text{розп}}2p_y)^1(\pi_{\text{розп}}2p_z)^1]$
$F_2$	$2F[KK2s^2 2p^5]$	$F_2[KK(\sigma_{3B}2s)^2(\sigma_{\text{розп}}2s)^2(\sigma_{3B}2p_x)^2(\pi_{3B}2p_{y,z})^4(\pi_{\text{розп}}2p_{y,z})^4]$
$(Ne_2)$	$2Ne[KK2s^2 2p^6]$	$Ne_2[KK(\sigma_{3B}2s)^2(\sigma_{\text{розп}}2s)^2(\sigma_{3B}2p_x)^2(\pi_{3B}2p_{y,z})^4(\pi_{\text{розп}}2p_{y,z})^4(\sigma_{\text{розп}}2p_x)^2]$

\*у дужках наведені гіпотетичні формули молекул, які насправді існувати не можуть ( $n=0$ )

Метод МО має суттєві переваги, оскільки дозволяє описати хімічний зв'язок в електроннедефіцитних молекулах, радикалах, багатоатомних молекулах, гіпервалентних сполуках (інертні гази). На основі метода МО можна вичерпно пояснити властивості сполук.

#### 4.3.4 ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ОРБІТАЛЕЙ

Незважаючи на те, що в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь електрони s-, p- чи d-орбіталей, які мають різні форму та різну орієнтацію у просторі, в багатьох сполуках ці зв'язки виявляються рівноцінними. Так, експериментально встановлено, що в молекулах  $CH_4$ ,  $CCl_4$  або в йоні  $NH_4^+$  центральні атоми сполучені з атомами H чи Cl чотирма рівноцінними зв'язками, кути між якими становлять  $109,5^{\circ}$  (точніше  $109^{\circ}28'$ ), тобто зв'язки напрямлені до вершин тетраедра. Для пояснення цього явища Полінг (1931 р.) запропонував поняття «гібридизація».

**Гібридизація** – це процес змішування та вирівнювання орбіталей за формою і енергією, при якому відбувається перерозподіл електронних густин близьких за енергією орбіталей, внаслідок чого вони стають рівноцінними.

Основні положення теорії гібридизації:

При гібридизації початкова форма і енергія орбіталей взаємно змінюються, при цьому утворюються нові, гібридизовані орбіталі, але вже з однаковою енергією і однаковою форми, що нагадує неправильну вісімку (рис.4.25).

Число гібридизованих орбіталей дорівнює числу вихідних орбіталей, які беруть участь у гібридизації.

У гібридизації можуть брати участь орбіталі з близькими за значеннями енергіями (s- і p-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня і d-орбіталі зовнішнього або попереднього рівнів).

Гібридизовані орбіталі більш витягнуті в напрямку утворення хімічних зв'язків і тому забезпечують краще перекривання з орбіталями сусіднього атома, внаслідок цього хімічний

зв'язок стає більш міцнішим, ніж утворений за рахунок електронів окремих негібридних орбіталей.

Завдяки утворенню більш міцніших зв'язків і більш симетричному розподілу електронної густини в молекулі отримується енергетичний вигравш, який із запасом компенсує витрату енергії, необхідної для процесу гібридизації.

Гібридизовані орбіталі повинні орієнтуватися у просторі таким чином, щоб забезпечити взаємне максимальне віддалення одна від одної; у цьому випадку енергія відштовхування найменша.

Тип гібридизації визначається типом і кількістю вихідних орбіталей і змінює розмір валентного кута (рис.4.25), а також просторову конфігурацію молекул.

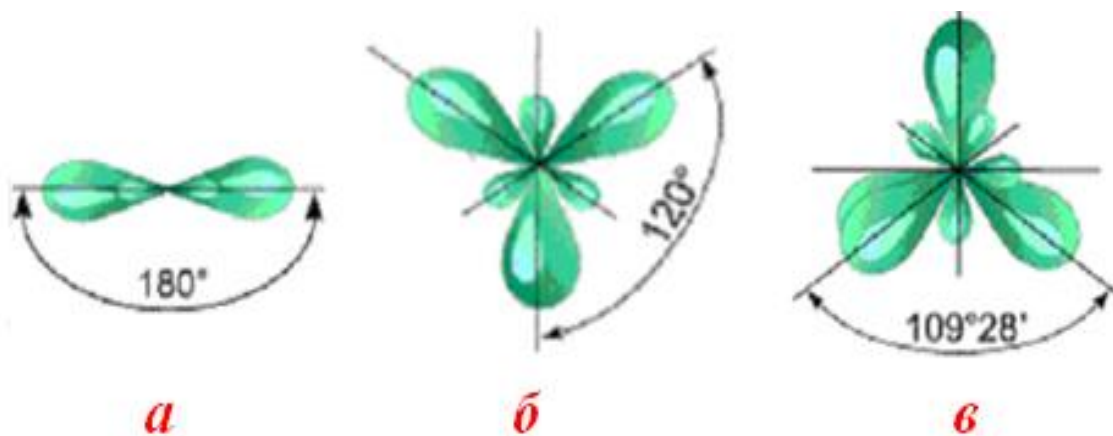


Рисунок 4.25 – Форма гібридизованих орбіталей і валентні кути (геометричні кути між вісями симетрії орбіталей) залежно від типу гібридизації: а) *sp*-гібридизація; б) *sp*<sup>2</sup>-гібридизація; в) *sp*<sup>3</sup>-гібридизація

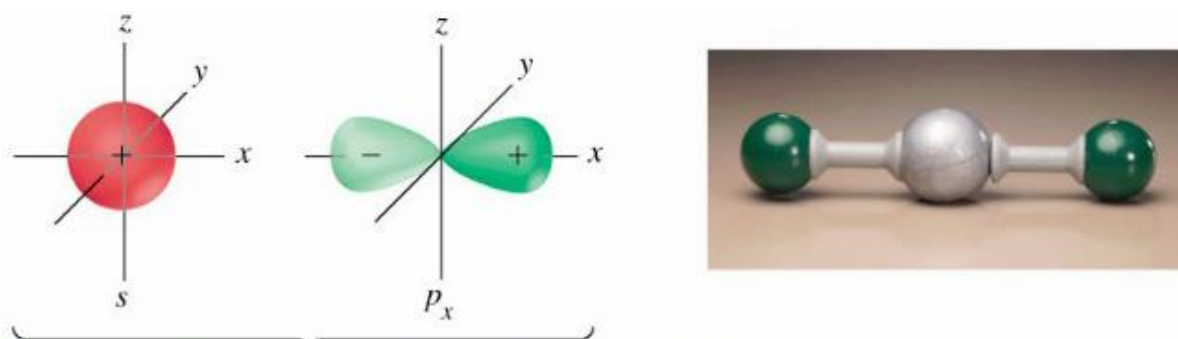
При утворенні молекул (чи окремих фрагментів молекул) найчастіше зустрічаються такі *типи гібридизації*:

***sp*-Гібридизація.** При комбінації однієї *s*- і однієї *p*-орбіталей виникають дві *sp*-гібридизовані орбіталі, розміщені симетрично під кутом 180° (рис. 4.26).

Зв'язки, які утворюються за участю електронів *sp*-гібридизованих орбіталей, також розміщуються під кутом 180°, що зумовлює *лінійну форму молекули*. Такий тип гібридизації спостерігається в галогенідах елементів другої групи (Be, Zn, Cd, Hg), атоми яких у валентному стані мають неспарені *s*- і *p*-електрони.

Для прикладу розглянемо утворення молекули BeCl<sub>2</sub>. В ізольованому атомі Берилію міститься два спарені електрони (Be: ...2s<sup>2</sup>). При переході Be у збуджений стан (Be\*: ...2s<sup>1</sup>2p<sup>1</sup>) відбувається розпаровування електронної пари, при якому один неспарений електрон залишається на *s*-орбіталі, а другий – займає одну *p*-орбіталь. Ці орбіталі мають різні форми і різну енергію. Для вирівнювання енергії електронів обидві орбіталі піддаються *sp*-гібридизації, завдяки чому вони стають рівноцінними, а їх вісі симетрії розміщуються під кутом 180° (рис.4.27).





Внаслідок гібридизації вихідних s- і p-орбіталей утворюються дві sp-гібридизовані орбіталі

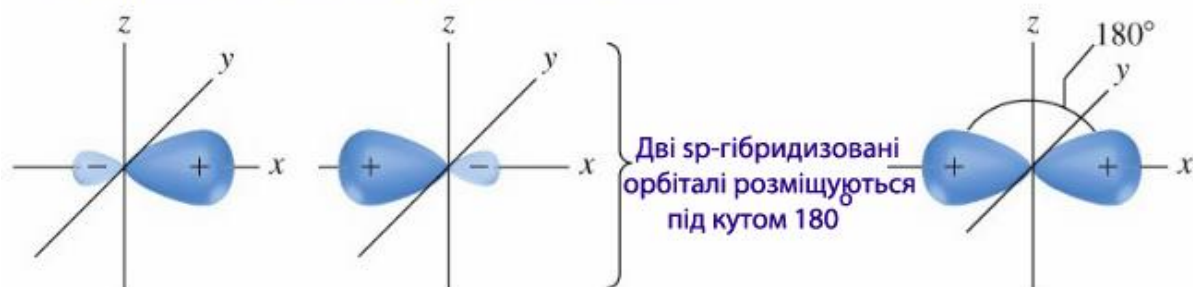


Рисунок 4.26 – Загальна схема sp-гібридизації

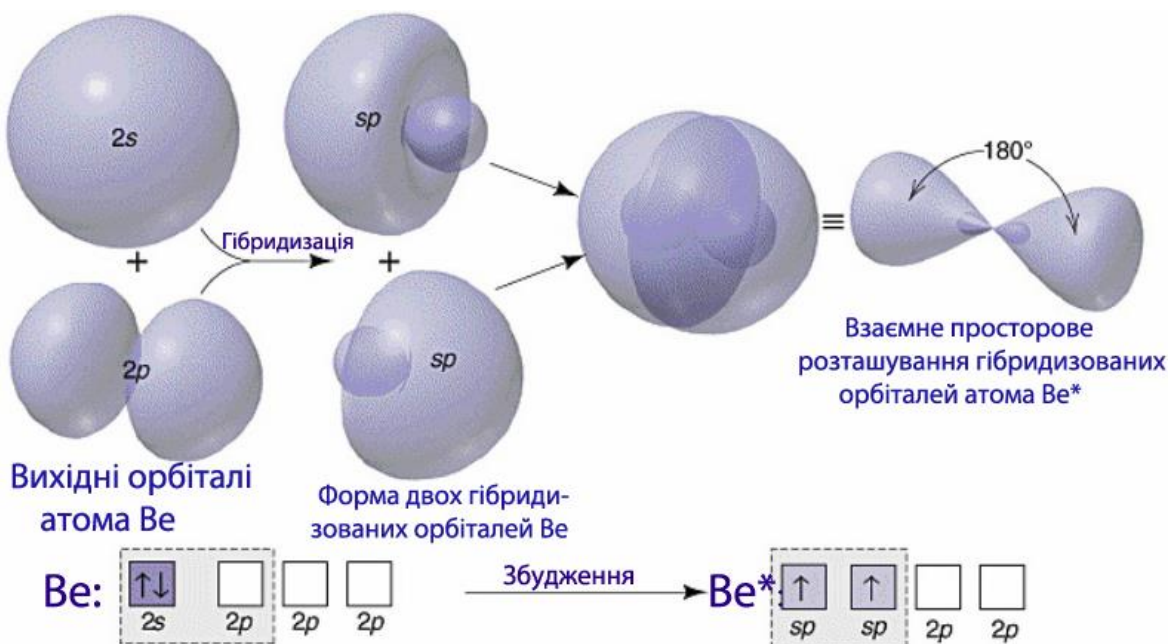


Рисунок 4.27 – Схема sp-гібридизації 2s- і 2p-орбіталей збудженого атома Берилію

Лінійна конфігурація sp-гібридизованих орбіталей збудженого атома Be\* зберігається і після їх перекривання з двома 3p-орбітальями двох атомів Хлору – саме тому молекула BeCl<sub>2</sub> має лінійну форму (рис.4.28).



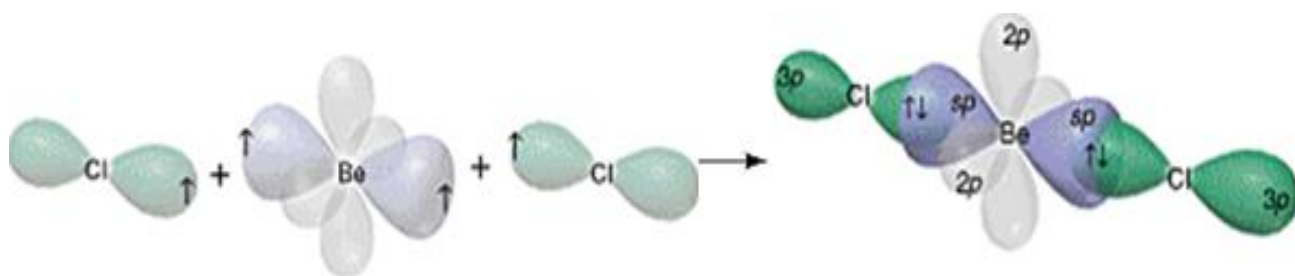


Рисунок 4.28 – Лінійна форма молекули  $\text{BeCl}_2$ , зумовлена  $sp$ -гібридизацією орбіталей збудженого атома  $\text{Be}^*$  (на схемі показані й незаповнені електронами  $2p_y$ - і  $2p_z$ -орбітали атома  $\text{Be}$ , які не піддалися гібридизації)

Така ж лінійна форма характерна й для молекул інших елементів ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ), в яких зв'язки утворюються  $sp$ -гібридизованими атомами (табл. 4.3).

**$sp^2$ -Гібридизація.** Комбінація однієї  $s$ - і двох  $p$ -орбіталей приводить до утворення  $sp^2$ -гібридизованих зв'язків, розміщених під кутом  $120^\circ$ , тому молекула набуває форми правильного трикутника (рис.4.29).

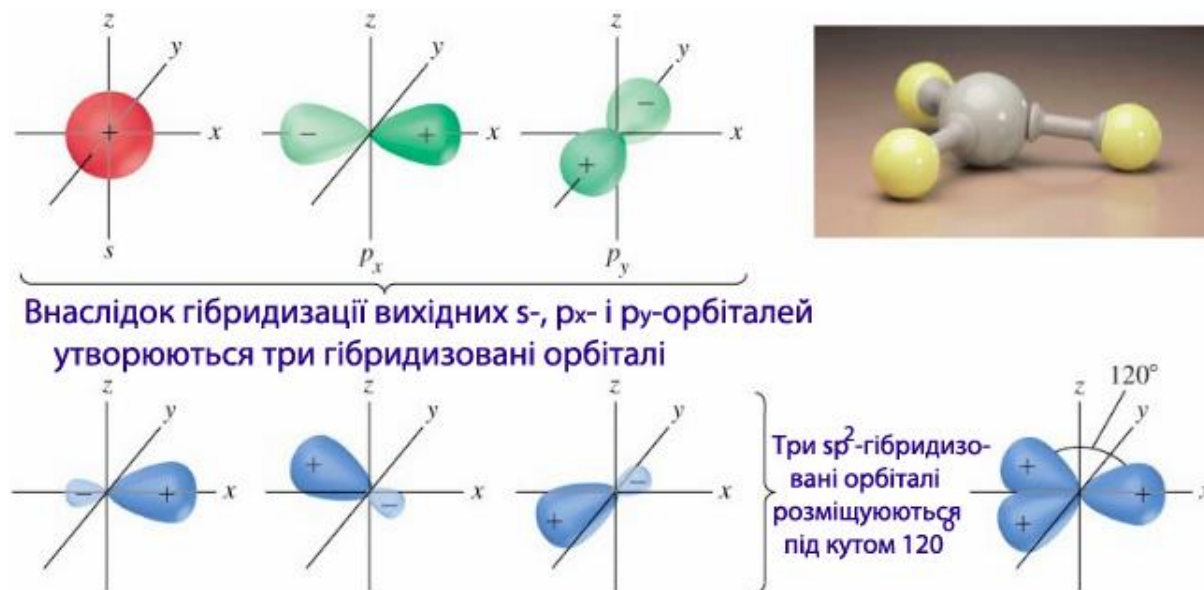


Рисунок 4.29 – Схема  $sp^2$ -гібридизації атомних орбіталей і плоска трикутна форма молекули, зумовлена  $sp^2$ -гібридизацією атомних орбіталей

Цей тип гібридизації найбільш характерний для молекул  $p$ -елементів третьої групи, атоми яких у збудженому стані мають зовнішню електронну структуру  $ns^1np^2$ , де  $n$  – номер періода, в якому знаходиться елемент. Так, в молекулах  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlF}_3$  і в інших (табл. 4.1) зв'язки утворені за рахунок  $sp^2$ -гібридизованих орбіталей центрального атома (рис. 4.30).

Молекули з  $sp^2$ -гібридизацією центрального атома утворюються також елементами інших груп. Наприклад, збуджений атом Карбону  $\text{C}^*(2s^12p^3)$  перебуває у стані  $sp^2$ -гібридизації в молекулі етилену ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ). Три гібридизовані орбітали кожного атома Карбону утворюють по три зв'язки: два з атомами Гідрогену і один з сусіднім атомом  $\text{C}$ , а негібридизовані  $p$ -орбітали – ще один зв'язок  $\text{C}-\text{C}$ , що сполучає обидва атома Карбону, як буде показано на рис. 4.43 б.

**$sp^3$ -Гібридизація.** Комбінація чотирьох орбіталей – однієї  $s$ - і трьох  $p$ - приводить до  $sp^3$ -гібридизації, при якій чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом  $109^{\circ}28'$  (рис. 4.31).

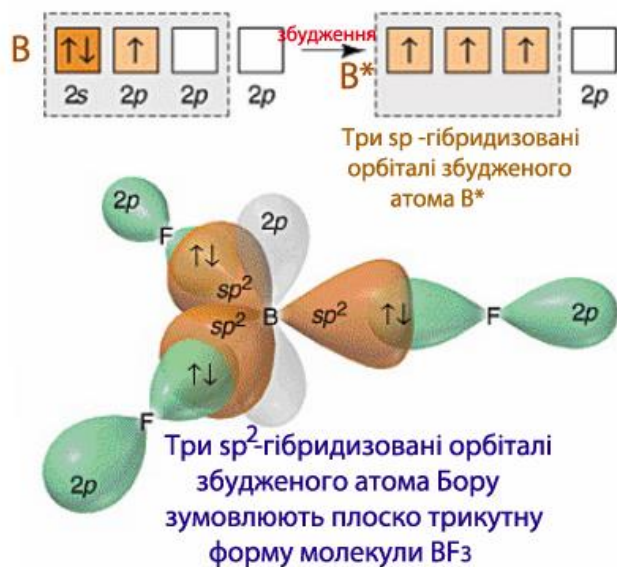


Рисунок 4.30 – Плоска трикутна форма молекули  $BCl_3$ , що зумовлена  $sp^2$ -гібридизацією орбіталей збудженого атома  $B^*$

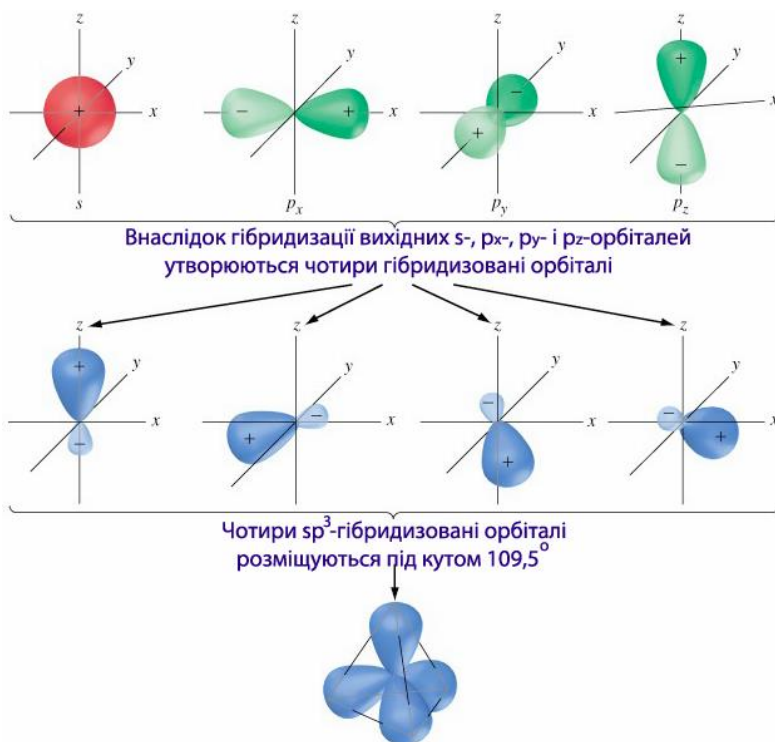


Рисунок 4.31 – Схема  $sp^3$ -гібридизації атомних орбіталей і тетраедрична форма молекули, що зумовлена  $sp^3$ -гібридизацією

Розміщення гібридизованих орбіталей центрального атома під кутом  $109^{\circ}28'$  спричиняє тетраедричну форму молекул. Це дуже характерно для насичених сполук чотиривалентного Карбону:  $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $C_2H_6$  та інших алканів (табл. 4.3). Так, у молекулі метану  $CH_4$  атом

Карбону, який в ізолюваному стані мав електронну структуру  $2s^2 2p^2$ , а після збудження –  $2s^1 2p^3$ , піддається  $sp^3$ -гібридизації, причому кожна з чотирьох гібридизованих орбіталей містить по одному неспареному електрону:



і утворює чотири рівноцінні зв'язки при перекриванні з  $1s$ -орбітальми чотирьох атомів Н. Це сприяє симетричному розміщенню електронних орбіталей у вершинах уявного тетраедру з атомом  $C^*$  у центрі (рис. 4.32).

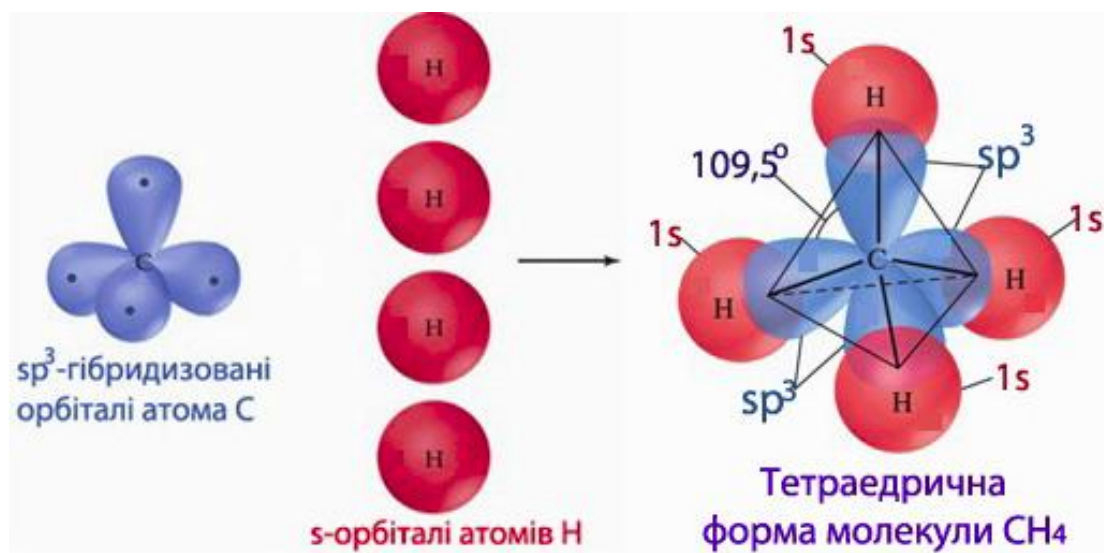


Рисунок 4.32 – Тетраедрична форма молекули  $CH_4$ , що зумовлюється  $sp^3$ -гібридизацією орбіталей атома  $C^*$

Прикладами сполук інших елементів з тетраедричною будовою внаслідок  $sp^3$ -гібридизації валентних орбіталей центрального атома є йони:  $BH_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $FeCl_4^-$  (табл. 4.3).

**4  $sp^3d$ -Гібридизація.** Комбінація однієї  $s$ -, трьох  $p$ - і однієї  $d$ -орбіталей дає  $sp^3d$ -гібридизацію, що визначає просторову орієнтацію п'яти  $sp^3d$ -гібридизованих орбіталей до вершин *тригональної біпіраміди* (рис.4.33).

Цей тип гібридизації найчастіше зустрічається в галогенідах неметалів (табл.4.3). Як приклад можна навести будову Фосфор (V) хлориду  $PCl_5$  (рис.4.34), при утворенні якого атом Фосфору (P:  $\dots 3s^2 3p^3$ ) спочатку переходить у збуджений стан (P:  $\dots 3s^1 3p^3 3d^1$ ), а потім піддається  $sp^3d$ -гібридизації – п'ять одноелектронних орбіталей стають рівноцінними і орієнтуються витягнутими кінцями до кутів уявної тригональної біпіраміди. Це й визначає форму молекули  $PCl_5$ , яка утворюється при перекриванні п'яти  $sp^3d$ -гібридизованих орбіталей з  $3p$ -орбітальми п'яти атомів Хлору.

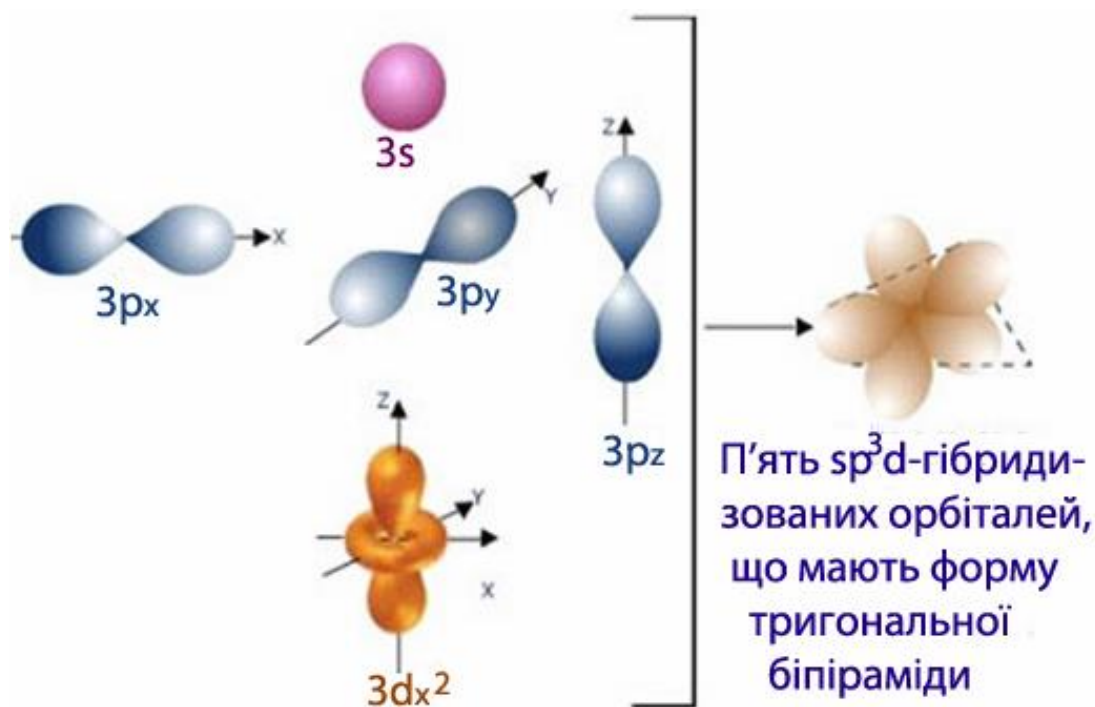


Рисунок 4.33 – Загальна схема  $sp^3d$ -гібридизації

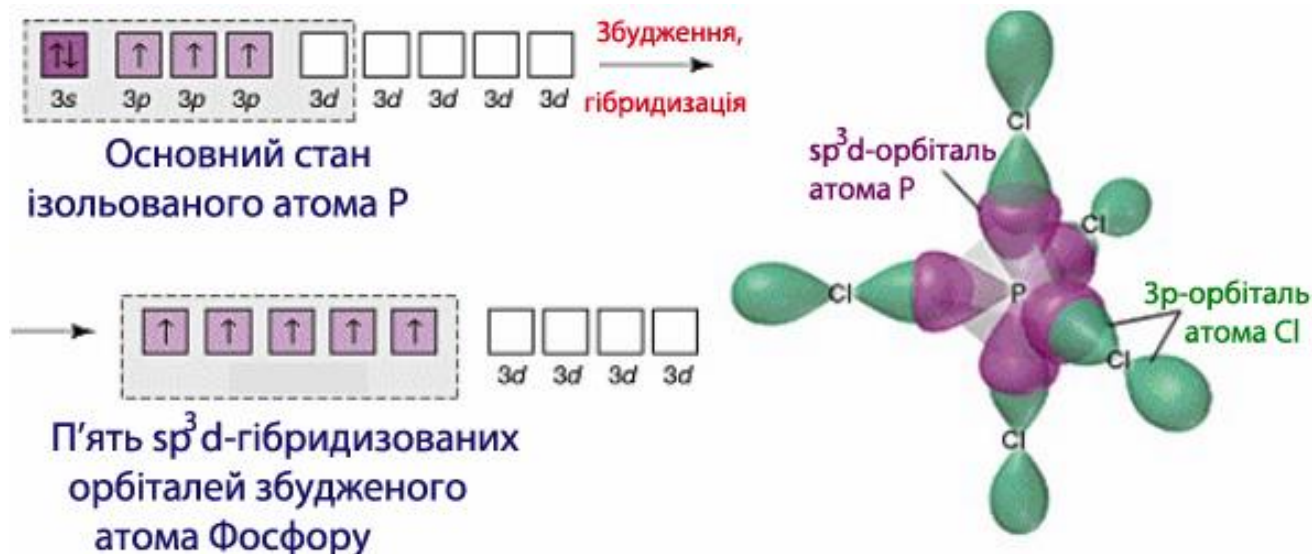
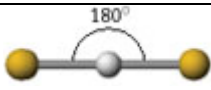
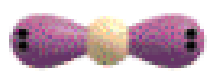

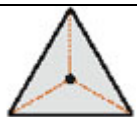
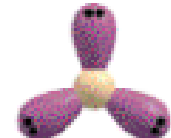

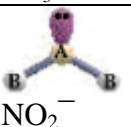

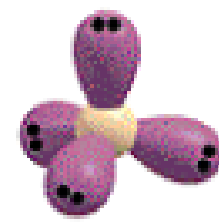
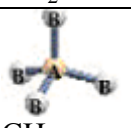
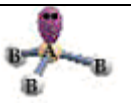
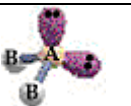
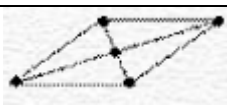






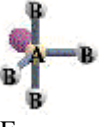
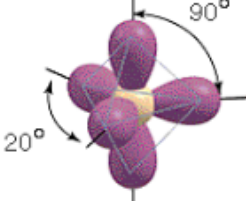
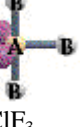


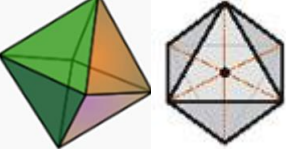

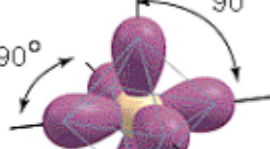



Рисунок 4.34 – Утворення молекули  $PCl_5$  у формі тригональної біпіраміди внаслідок  $sp^3d$ -гібридизації орбіталей атома Р\*

**5 Інші типи гібридизації.** У випадку  $sp^3d^2$ -гібридизації шість  $sp^3d^2$ -гібридизованих орбіталей напрямлені до вершин *октаедра*. Орієнтація семи орбіталей до вершин *пентагональної біпіраміди* відповідає  $sp^3d^3$ -гібридизації (або іноді  $sp^3d^2f$ ) валентних орбіталей центрального атома молекули чи комплексу (табл.4.3).

Таблиця 4.3 – Геометрична конфігурація молекул залежно від типу гібридизації центрального атома

Тип гібридизації	Валентний кут	Геометрична конфігурація частинки	Приклади сполук	Кількість електронних пар центрального атома	
				ЗП*	НП*
$sp$	$180^\circ$	  Лінійна	 $O=C=O$ , $HC\equiv CH$ , галогеніди Be, Zn, Co і Hg (II)	2	0
$sp^2$	$120^\circ$	  Трикутна	 $BF_3$ Атоми C в етилені $C_2H_4$ , бензені $C_6H_6$ , $BCl_3$ , $AlF_3$	3	0
			 $NO_2^-$	2	0
$sp^3$	$109^\circ 28'$	  Тетраедрична	 $CH_4$ Атоми C в $CCl_4$ і в насичених вуглеводнях $C_nH_{2n+2}$ , йони $NH_4^+$ , $BH_4^-$ , $BF_4^-$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $FeCl_4^-$	4	0
			 $NH_3$	3	1
			 $H_2O$	2	2
$sp^2d$ або $dsp^2$	$90^\circ$		$[Ni(CN)_4]^{2-}$ , $[PtCl_4]^{2-}$	4	0

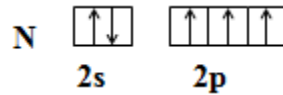


		 <p><i>Квадратна</i></p>			
$sp^3d$ або $dsp^3$	$90^\circ, 120^\circ$		 <p>PCl<sub>5</sub></p>	5	0
			 <p>SF<sub>4</sub></p>	4	1
			 <p>ClF<sub>3</sub></p>	3	2
			 <p>XeF<sub>2</sub></p>	2	3
$sp^3d^2$ або $d^2sp^3$	$90^\circ$		 <p>SF<sub>6</sub> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [CoF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup></p>	6	0
			 <p>BrF<sub>5</sub></p>	5	1
			 <p>XeF<sub>4</sub></p>	4	2

*ЗП\** - зв'язувальні електронні пари;  
*НП\** - не зв'язувальні електронні пари

**Вплив неподілених (незв'язувальних) електронних пар на будову молекули.** Метод гібридизації атомних орбіталей успішно пояснює геометричну структуру великої кількості молекул, однак згідно з дослідними даними частіше спостерігаються молекули з дещо іншими значеннями валентних кутів. Наприклад, для молекул CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>O характерне утворення  $sp^3$ -гібридизованих зв'язків, тому можна було б очікувати, що валентні кути у цих молекулах дорівнюватимуть тетраедричному (~109,5°). Експериментально встановлено, що валентний кут у молекулі CH<sub>4</sub> насправді складає 109,5°. Однак в молекулах NH<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O значення валентного кута відхиляється від тетраедричного: він дорівнює 107,3° у молекулі NH<sub>3</sub> і 104,5° а у молекулі

H<sub>2</sub>O. Такі відхилення метод ВЗ пояснює наявністю неподіленої (незв'язувальної) електронної пари у атомів Нітрогену і Оксигену. Двовалентна орбіталь, що містить неподілену пару електронів, завдяки підвищеній густині відштовхує одноелектронні валентні орбіталі, що спричиняє зменшення валентного кута. У атома Нітрогену в молекулі NH<sub>3</sub> з чотирьох sp<sup>3</sup>-гібридизованих орбіталей три одноелектронні орбіталі утворюють зв'язки з трьома атомами Н, а на четвертій, незв'язувальній орбіталі міститься неподілена пара електронів:



Незв'язувальна електронна пара, яка займає одну з sp<sup>3</sup>-гібридизованих орбіталей, напрямлених до вершин тетраедра, відштовхуючи одноелектронні орбіталі, зумовлює асиметричний розподіл електронної густини, що оточує атом Нітрогену, і як наслідок стискує валентний кут до 107,3° (рис.4.35а). Аналогічна картина зменшення валентного кута від 109,5° до 107° у результаті впливу неподіленої електронної пари атома N спостерігається і в молекулі NCl<sub>3</sub> (рис. 4.35 б).

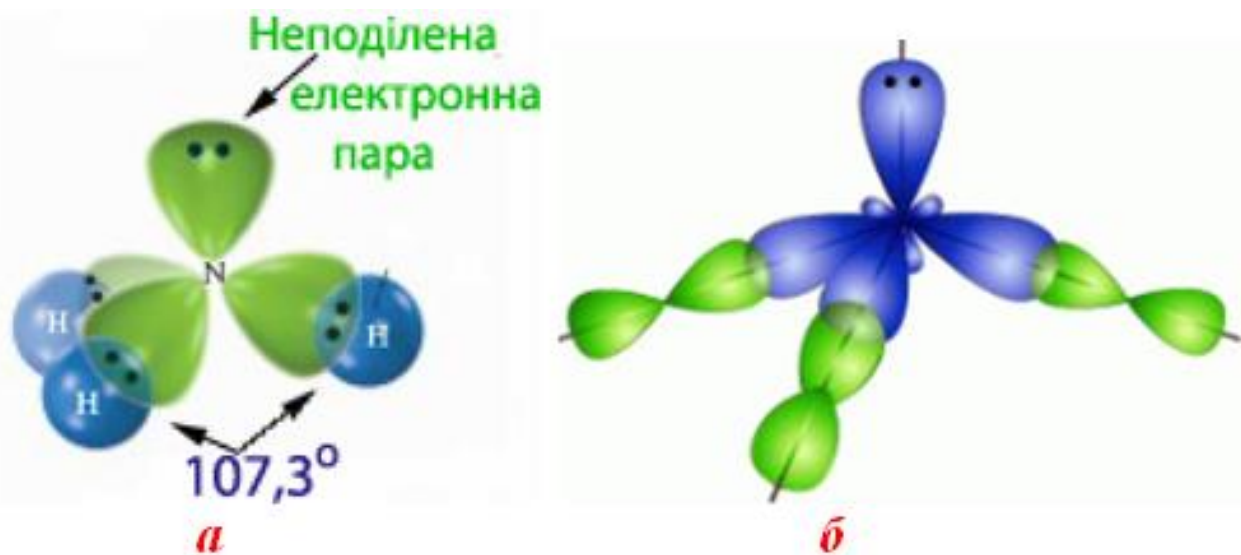
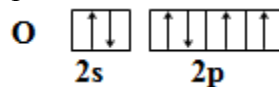


Рисунок 4.35 – Відхилення валентного кута від тетраедричного (109,5°) в молекулі: а) NH<sub>3</sub>; б) NCl<sub>3</sub>

У атома Оксигену в молекулі H<sub>2</sub>O на чотири sp<sup>3</sup>-гібридизовані орбіталі припадає по дві одноелектронні і дві двохелектронні орбіталі:



Одноелектронні гібридизовані орбіталі беруть участь в утворенні двох зв'язків з двома атомами Н, а дві двохелектронні пари залишаються неподіленими, тобто такими, що належать тільки атому О. Це збільшує асиметричність розподілу електронної густини навколо атома Оксигену і зменшує валентний кут порівняно з тетраедричним до 104,5° (рис. 4.3 б).

Отже, число незв'язувальних електронних пар центрального атома та їх розміщення на гібридизованих орбіталях впливає на геометричну конфігурацію молекул.



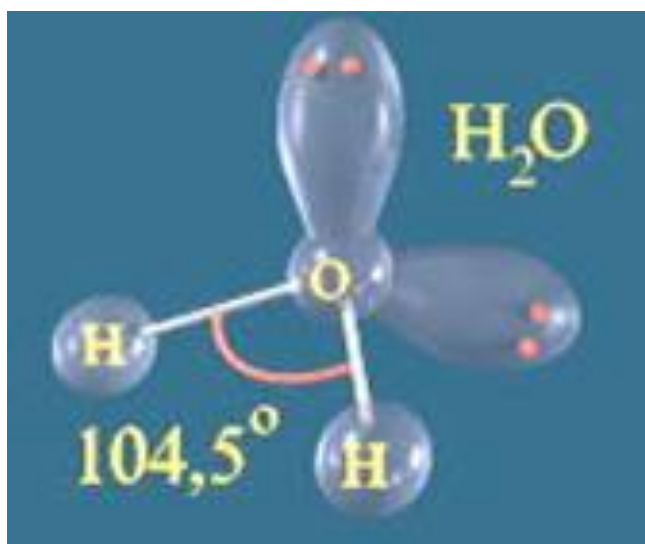


Рисунок 4.36 – Відхилення валентного кута від тетраедричного в молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  за рахунок впливу двох неподілених електронних пар атома Оксигену

### 4.3.5 ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Ковалентний зв'язок має набір певних властивостей, які характеризують її специфічні особливості, або характеристики. До них, крім вже розглянутих характеристик «енергія зв'язку» і «довжина зв'язку», належать: насиченість, напрямленість, полярність тощо.

**1. Валентні кути** – це кути між сусідніми осями зв'язків (тобто умовними лініями, проведеними через ядра хімічно сполучених атомів у молекулі). Величина валентного кута залежить від природи орбіталей, типу гібридизації центрального атома, впливу неподілених електронних пар, які не беруть участі в утворенні зв'язків (рис. 4.37).

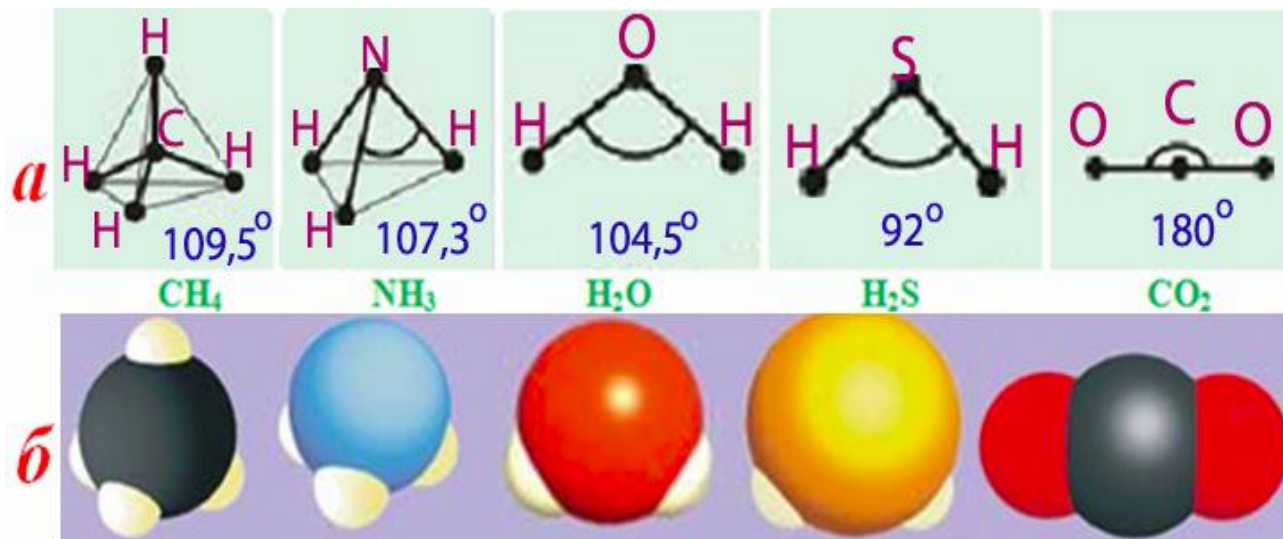


Рисунок 4.37 – Валентні кути в молекулах деяких сполук: а) геометрична форма молекул і розміри валентних кутів; б) масштабні моделі відповідних молекул

**2. Насиченість.** Атоми мають різні можливості для утворення ковалентних зв'язків, які можуть формуватися, по-перше, за обмінним механізмом за рахунок неспарених електронів

незбудженого атома і за рахунок тих неспарених електронів, що виникають в результаті його збудження, а по-друге, за донорно-акцепторним механізмом. Однак загальна кількість зв'язків, що може утворювати атом, обмежена.

**Насиченість** – це здатність атома елемента утворювати з іншими атомами певну, обмежену кількість ковалентних зв'язків.

Так, атоми елементів другого періоду, що мають на зовнішньому енергетичному рівні чотири орбіталі (одну s- і три p-), утворюють зв'язки, число яких не перевищує чотирьох. Атоми елементів інших періодів з більшим числом орбіталей на зовнішньому рівні можуть формувати більше зв'язків.

Для прикладу розглянемо атоми Нітрогену і Фосфору, які, незважаючи на однакові електронні конфігурації зовнішнього енергетичного рівня ( $ns^2np^3$ ) і однакову кількість валентних електронів (п'ять), здатні утворювати у сполуках різне максимальне число зв'язків: N – чотири, P – п'ять. Це пояснюється наявністю на зовнішньому рівні атома Фосфору вільних 3d-орбіталей, на одну з яких може переходити розпарований електрон з 3s-орбіталі при збудженні атома ( $P^*: \dots 3s^1 3p^3 3d^1$ ). А у атома Нітрогену на зовнішньому енергетичному рівні вакантні орбіталі відсутні, тому він може утворювати не більше чотирьох зв'язків, причому один із них – за донорно-акцепторним механізмом за рахунок своєї неподіленої електронної пари з s-орбіталі. Насиченість ковалентного зв'язку зумовлює суворо визначений склад ковалентних сполук.

**3. Напрявленість.** Відповідно до методу ВЗ хімічний зв'язок між атомами зумовлюється перекриванням орбіталей, які, за винятком s-орбіталей, мають певну орієнтацію у просторі, що і зумовлює спрявленість ковалентного зв'язку.

**Напрявленість ковалентного зв'язку** – це таке розміщення електронної густини між атомами, яке визначається розміщенням валентних орбіталей і забезпечує їх максимальне перекривання.

Оскільки електронні орбіталі мають різні форми і різну орієнтацію у просторі, то їхнє взаємне перекривання може реалізуватися різними способами. Залежно від цього розрізняють  $\sigma$ -,  $\pi$ - і  $\delta$ -зв'язки.

**Сигма-зв'язок** ( $\sigma$ -зв'язок) – це таке перекривання електронних орбіталей, при якому максимальна електронна густина концентрується вздовж уявної лінії, що з'єднує два ядра.

Сигма-зв'язок може утворюватися за рахунок двох s-електронів, одного s- і одного p-електрона, двох p-електронів або двох d-електронів (рис. 4.38).  $\sigma$ -зв'язок характеризується наявністю однієї області перекривання електронних орбіталей, він завжди одинарний, тобто утворюється тільки однією електронною парою.

Різноматність форм просторової орієнтації «чистих» орбіталей (див. Тему «Будова атома», рис. 2.12-2.15) і гібридизованих орбіталей (табл. 4.3) не завжди допускають можливість перекривання орбіталей на вісі зв'язку. Перекривання валентних орбіталей може відбуватися по обидві боки від осі зв'язку – так зване «бокове» перекривання, яке найчастіше це здійснюється при утворенні  $\pi$ -зв'язків (рис. 4.39).

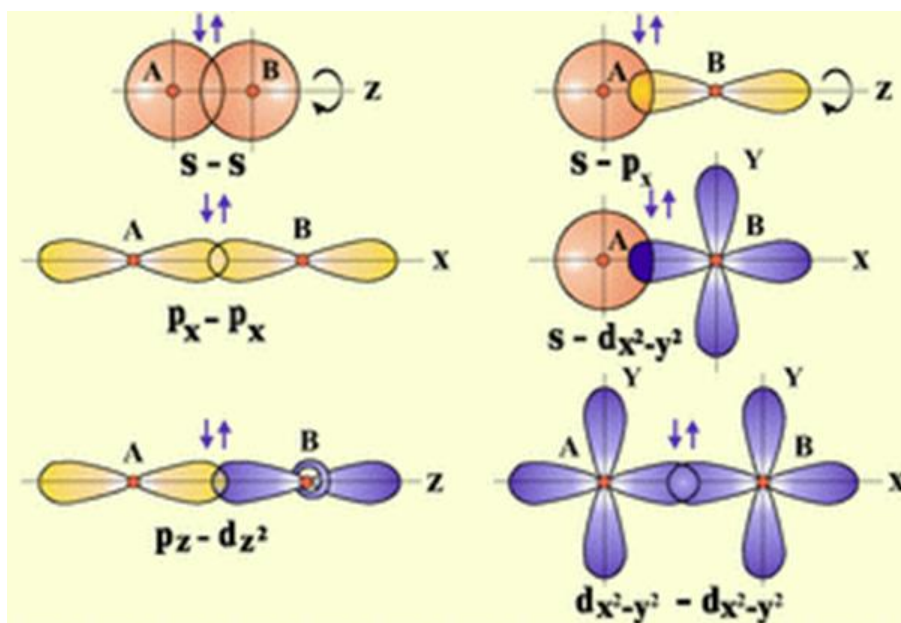


Рисунок 4.38 – Схеми утворення  $\sigma$ -зв'язків між умовними А і В при перекриванні електронних орбіталей на вісі зв'язку

**Пі-зв'язок** ( $\pi$ - зв'язок) – це перекривання електронних орбіталей, при якому максимальна електронна густина концентрується з обох боків від лінії, що з'єднує ядра атомів (тобто від вісі зв'язку).

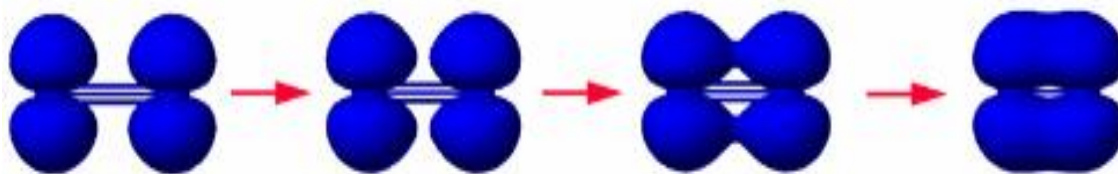


Рисунок 4.39 – Постадійне формування  $\pi$ -зв'язку при зближенні та перекриванні двох  $p_z$ -орбіталей

$\pi$ -зв'язок може утворитись при взаємодії двох паралельних  $p$ -орбіталей, двох  $d$ -орбіталей або інших комбінацій орбіталей, вісі яких не співпадають з віссю зв'язку (рис. 4.40).

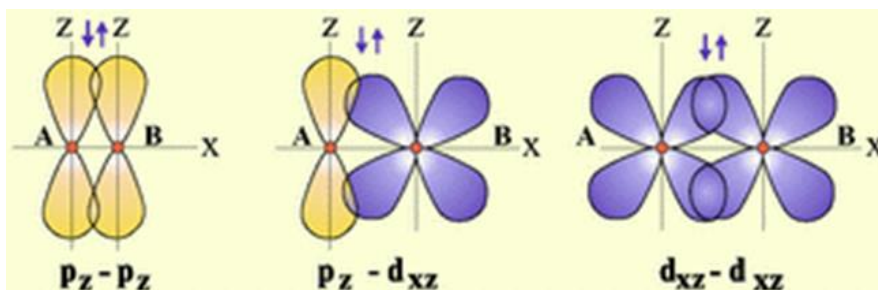


Рисунок 4.40 – Схеми утворення  $\pi$ - зв'язків між умовними А і В при боковому перекриванні електронних орбіталей

Різна розміщення електронної густини при утворенні  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків визначає їх *характерні особливості*:

$\pi$ -Зв'язок менш міцний порівняно з  $\sigma$ -зв'язком, оскільки осьове перекривання орбіталей і розташування електронної густини  $\sigma$ -зв'язку в між'ядерному просторі є більш ефективним і енергетично вигідним;

$\sigma$ -Зв'язок сприяє можливості внутрішньомолекулярного обертання атомів без розриву зв'язку, а  $\pi$ -зв'язок такого обертання не допускає (без розриву зв'язку).

Електрони при  $\pi$ -перекриванні, які знаходяться збоку від меж'ядерного простору, мають більшу рухливість, ніж  $\sigma$ -електрони, тому  $\pi$ -зв'язок здатний сильно деформуватися під впливом зовнішнього силового поля, тобто виявляє значну схильність до *поляризації* (див. нижче), ніж  $\sigma$ -зв'язок.

Отже, перекривання валентних орбіталей при утворенні  $\sigma$ -зв'язку локалізується на осі зв'язку в між'ядерному просторі, при  $\pi$ -зв'язку відбувається бокове перекривання у двох областях – по обидва боки від осі зв'язку. Але якщо перекриваються d-орбіталі, то максимальна електронна густина може розміщуватися у чотирьох областях. При цьому утворюється  $\delta$ -зв'язок (рис. 4.41).

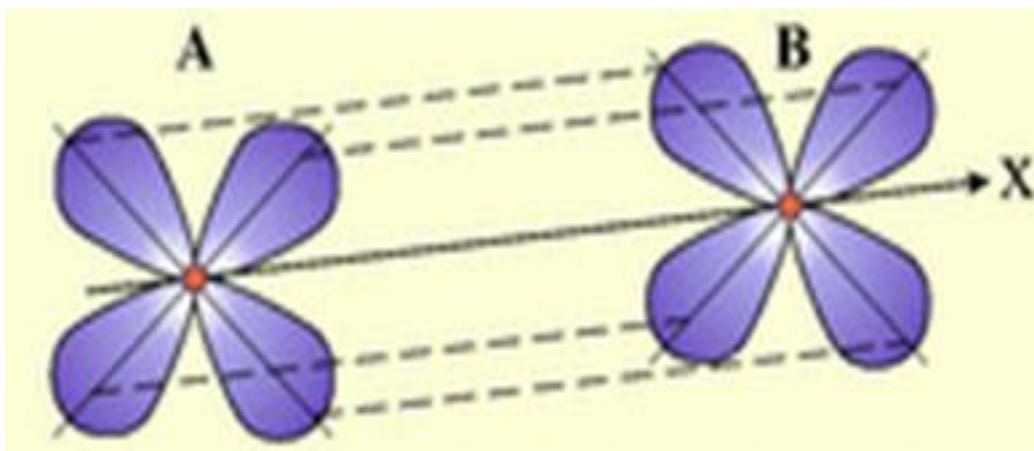


Рисунок 4.41 – Схема утворення  $\delta$ -зв'язку між умовними атомами А і В при перекриванні d-електронних орбіталей

*Дельта-зв'язок* ( $\delta$ -зв'язок) – це перекривання d-електронних орбіталей у чотирьох областях простору, що розміщені симетрично відносно вісі зв'язку.

Хімічний зв'язок утворюється тоді, коли орбіталі, що перекриваються, мають однакову симетрію відносно лінії зв'язку. З умов симетрії випливає, що s-електрони можуть брати участь лише в утворенні  $\sigma$ -зв'язків, p-електрони –  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків, d-електрони – утворенні  $\sigma$ -,  $\pi$ - і  $\delta$ -зв'язків. Способи перекривання f-орбіталей більш складні та різноманітні.

**4. Кратність.** Ця характеристика визначається числом спільних електронних пар, що зв'язують атоми. Ковалентний зв'язок за кратністю може бути одинарним (простим), подвійним і потрійним.

Зв'язок між двома атомами за допомогою однієї спільної електронної пари називається **одинарним** (простим), двох електронних пар – **подвійним**, трьох електронних пар – **потрійним**.

Так, у молекулі водню  $H_2$  атоми сполучені одинарним зв'язком (H–H), у молекулі кисню  $O_2$  – подвійним (O=O), у молекулі азоту  $N_2$  – потрійним ( $N\equiv N$ ) (рис.4.42).

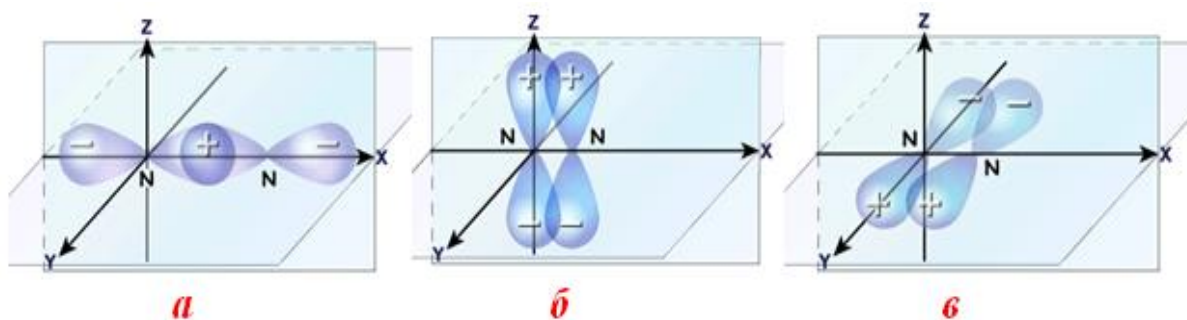


Рисунок 4.42 – Потрійний зв'язок в молекулі азоту  $N_2$  ( $N \equiv N$ ): а) утворення  $\sigma$ - зв'язку при перекриванні  $p_x$ -орбіталей двох атомів N; б) утворення  $\pi$ - зв'язку при перекриванні  $p_z$ -орбіталей двох атомів N; в) утворення  $\pi$ - зв'язку при перекриванні  $p_y$ -орбіталей двох атомів N

Особливого значення кратність зв'язків набуває в органічних сполуках – вуглеводнях та їх похідних, оскільки залежно від неї властивості сполук та їх реакційна здатність різко змінюються. В етані  $C_2H_6$  між атомами Карбону здійснюється одинарний зв'язок (C–C), в етилені  $C_2H_4$  – подвійний (C=C) в ацетилені  $C_2H_2$  – потрійний (C≡C) (рис.4.43).

Кратність зв'язку впливає на енергію: з підвищенням кратності зростає його міцність. Підвищення кратності приводить до зменшення між'ядерної відстані (довжини зв'язку) і збільшення енергії зв'язку.

**Полярність і поляризованість.** Електронна густина ковалентного зв'язку може по-різному розміщуватися у між'ядерному просторі.

*Полярність* – це властивість ковалентного зв'язку, що визначається нерівномірним розподілом електронної густини у між'ядерному просторі внаслідок різниці в електронегативності атомів елементів, які утворюють зв'язок.

Залежно від розміщення електронної густини у між'ядерному просторі розрізняють полярний і неполярний ковалентні зв'язки (рис. 4.34).

*Неполярним, або гомеополарним, називається такий зв'язок, при якому спільна електронна хмара розміщується симетрично відносно ядер сполучених атомів і однаковою мірою належить обом атомам.*

Молекули з таким типом зв'язку називаються *неполярними, або гомоядерними* (тобто такими, до складу яких входять атоми одного елемента). Неполярний зв'язок виявляється як правило в гомоядерних молекулах ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$  тощо) чи – значно рідше – у сполуках, утворених атомами елементів з близькими значення електронегативності, наприклад, Силіцій карбід (карборунд) SiC.

*Полярним, або гетерополярним, називається зв'язок, при якому спільна електронна хмара несиметрична і зміщена до одного з атомів.*

Молекули з полярним зв'язком називаються *полярними, або гетероядерними* (рис. 4.44). У молекулах з полярним зв'язком узагальнена електронна пара зміщується у бік атома з більшою електронегативністю. У результаті на цьому атомі виникає деякий частковий негативний заряд ( $\delta^-$ ), який називається **ефективним**, а у атома з меншою електронегативністю – однаковий за величиною, але протилежний за знаком частковий позитивний заряд ( $\delta^+$ ).



Наприклад, експериментально встановлено, що ефективний заряд на атомі Гідрогену в молекулі гідрогенхлориду  $\delta_{\text{H}}=+0,17$ , а на атомі Хлору  $\delta_{\text{Cl}}=-0,17$  абсолютного заряду електрона.

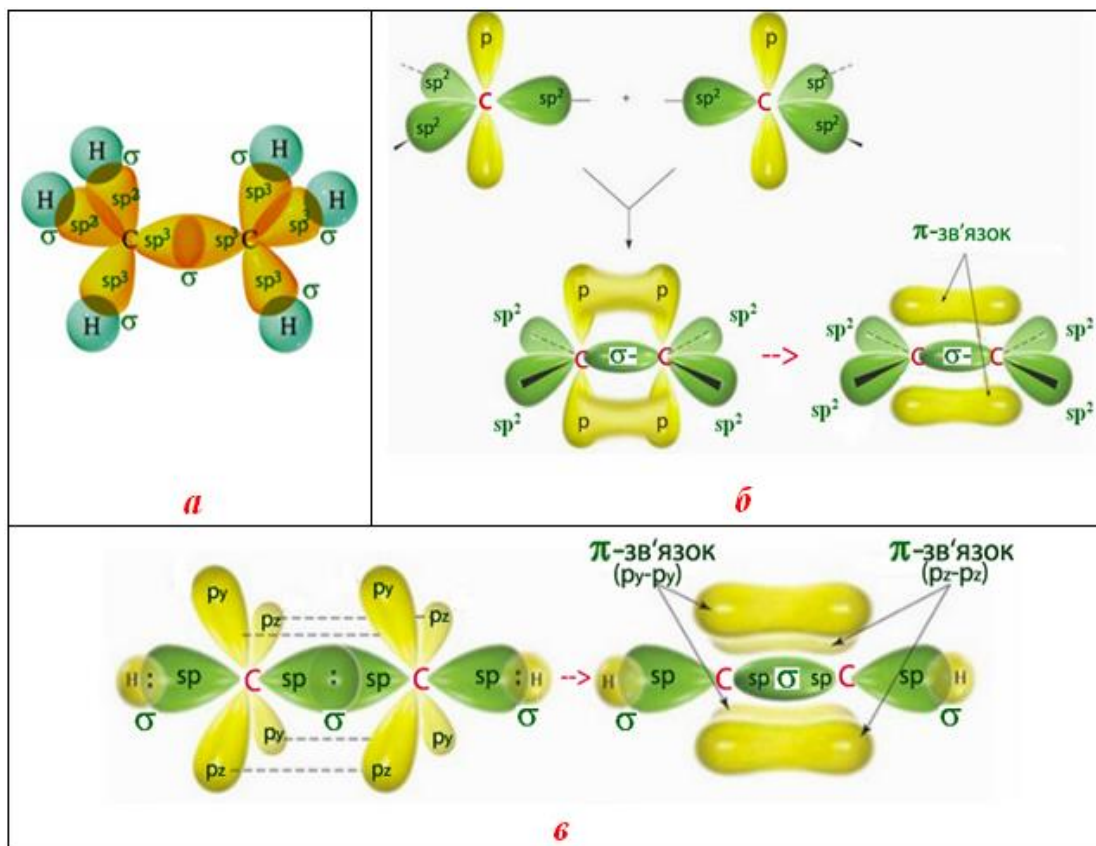


Рисунок 4.43 – Кратність зв'язку між атомами Карбону: а) одинарний  $\sigma$ -зв'язок в етані  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ; б) подвійний  $\sigma+\pi$ -зв'язок в етилені  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ; в) потрійний  $\sigma+\pi+\pi$ -зв'язок в ацетилені  $\text{HC}\equiv\text{CH}$



Рисунок 4.44 – Полярність ковалентного зв'язку: а) неполярний в гомоядерній молекулі  $\text{Cl}_2$ ; б) полярний в гетероядерній молекулі  $\text{HCl}$





**Диполь** – це система, що уявляє собою сукупність двох точкових електричних зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком, які знаходяться на деякій відстані один від одного.

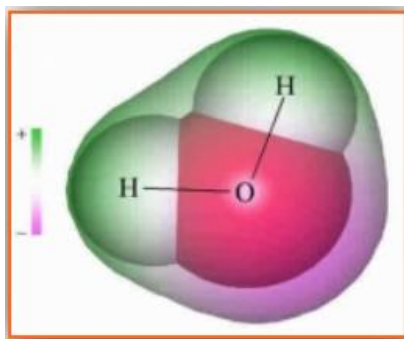


Рисунок 4.47 – Модель диполю води: центр тяжіння позитивного заряду відмічений рожевим кольором, а негативного – зеленим

Відстань між центрами тяжіння називаються **довжиною диполя** і позначаються буквою  $l$ . Полярність молекули (або зв'язку) кількісно характеризується **дипольним моментом**  $\mu$ , який у випадку двохатомної молекули дорівнює добутку довжини диполя на величину заряду електрона:

$$\mu = e l.$$

У одиницях СІ дипольний момент вимірюється в [Кл·м] (кулонметрах), але частіше користуються позасистемною одиницею [D] (дебай):  $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Значення дипольних моментів ковалентних молекул змінюється у межах 0-4 D, а йонних – 4-11D. Чим більша довжина диполя, тим більш полярною є молекула.

Дипольний момент – це векторна величина, причому вектор напрямлений по вісі диполя від негативного заряду до позитивного. Слід розрізнявати дипольні моменти окремого зв'язку і всієї молекули. Для простіших двохатомних молекул дипольний момент зв'язку збігається з дипольним моментом молекули. Але для багатоатомних молекул можливі варіанти. Наприклад, в молекулі карбон (IV) оксиду  $O=C=O$  кожний із зв'язків є полярним, а молекула в цілому – неполярна ( $\mu = 0$ ) завдяки своїй лінійній будові і взаємній компенсації дипольних моментів обох зв'язків  $C=O$  (рис. 4.48 а). А в нелінійній молекулі води, яка має кутову будову, такої компенсації не спостерігається, тому дипольний момент не дорівнює нулю ( $\mu \neq 0$ ) (рис. 4.48 б).

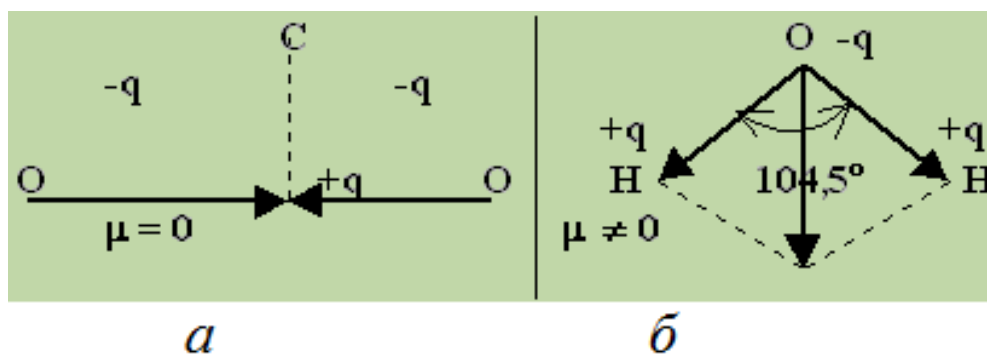


Рисунок 4.48 – Дипольні моменти молекул: а)  $CO_2$ ; б)  $H_2O$

Спільна електронна хмара у молекулі може зміщуватися під дією зовнішнього електричного поля, в тому числі й поля іншої молекули або йона.

**Поляризованість** – це змінення полярності зв'язку внаслідок зміщення електронів, що утворюють зв'язок, під дією зовнішнього електричного поля, у тому числі й силового поля іншої частинки.

Поляризованість молекули залежить від рухливості електронів, яка є тим сильнішою, чим більша відстань від ядер. Крім того, поляризованість залежить від напрямленості електричного поля і від здатності електронних хмар деформуватися. Під дією зовнішнього поля неполярні молекули стають полярними, а полярні – ще більш полярними, тобто в молекулах індукується диполь, який називається *наведеним*, або *індукованим* (рис.4.49).

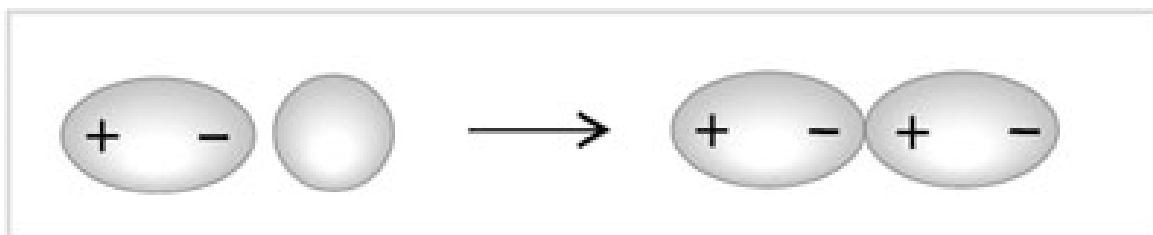


Рисунок 4.49 – Схема утворення індукованого (наведеного) диполя з неполярної молекули під дією силового поля полярної частинки – диполя

На відміну від постійних індукованих диполів виникають лише при дії зовнішнього електричного поля. Поляризація може спричинити не тільки поляризованість зв'язку, але й його розрив, при якому відбувається перехід зв'язувальної електронної пари до одного з атомів і утворюються негативно і позитивно заряджені йони.

Полярність і поляризованість ковалентних зв'язків визначає реакційну здатність молекул по відношенню до полярних реагентів.

#### 4.3.6 ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК З КОВАЛЕНТНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ

Речовини з ковалентними зв'язками поділяються на дві нерівні групи: молекулярні та атомні (або немолекулярні), яких значно менше, ніж молекулярних.

*Молекулярні сполуки* за звичайних умов можуть перебувати у різних агрегатних станах: у вигляді газів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), легколетких рідин ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) чи твердих кристалічних речовин, більшість з яких навіть при дуже незначному нагріванні здатні швидко плавитися чи легко сублимуватися ( $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{I}_2$ , цукор  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , «сухий лід»  $\text{CO}_2$ ).

Низькі температури плавлення, возгонки і кипіння молекулярних речовин (табл.4.4) пояснюються дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії у кристалах. Саме тому для молекулярних кристалів не притаманна велика міцність, твердість і електрична провідність (лід чи цукор). При цьому речовини з полярними молекулами мають більш високі температури плавлення і кипіння, ніж неполярні. Деякі з них розчинні у воді або інших полярних розчинниках. А речовини з неполярними молекулами, навпаки, краще розчиняються у неполярних розчинниках (бензен, тетрахлорометан). Так, йод, у якого молекули неполярні, не розчиняється у полярній воді, але розчиняється у неполярному  $\text{CCl}_4$  і малополярному спирті.

Таблиця 4.4 – Температури плавлення і кипіння молекулярних сполук з ковалентним зв'язком

Речовина	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Речовина	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
$\text{H}_2$	-259	-253	$\text{Br}_2$	-7	58
$\text{N}_2$	-210	-196	$\text{H}_2\text{O}$	0	100
$\text{HCl}$	-112	-85	$\text{P}_4$	44	257
$\text{NH}_3$	-78	-33	$\text{C}_{10}\text{H}_8$ (нафталін)	80	218
$\text{SO}_2$	-75	-10	$\text{S}_8$	119	–

Немолекулярні (атомні) речовини з ковалентними зв'язками (алмаз, графіт, силіцій Si, кварц  $\text{SiO}_2$ , карборунд SiC та інші) утворюють надзвичайно міцні кристали, за винятком графіту, кристалічна ґратка якого має шарувату структуру (рис. 4.50 б). Наприклад, кристалічна ґратка алмазу – правильний тримірний каркас, в якому кожен  $sp^3$ -гібридизований атом Карбону сполучений з чотирма сусідніми атомами С  $\sigma$ -зв'язками, (рис.4.50 а).

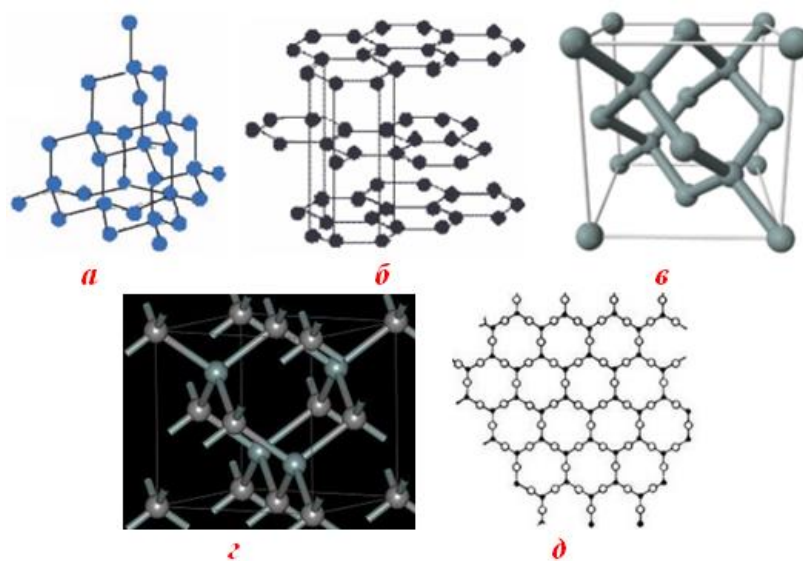


Рисунок 4.50 – Атомні кристалічні ґратки: а) алмаз С; б) графіт С; в) кремній Si; г) карборунд SiC; д) кварц  $\text{SiO}_2$

По суті увесь кристал алмазу – це одна величезна і дуже міцна молекула. Аналогічну будову мають і кристали кремнію Si (рис.4.50 в), який широко застосовується в радіоелектроніці та електронній техніці. Якщо замінити половину атомів С в алмазі атомами Si, не порушуючи каркасну структуру кристалу, то отримаємо кристал карборунду – силіцій карбїду SiC (рис. 4.50 г) – дуже твердої речовини, що використовується як абразивний матеріал. А якщо в кристалічній ґратці силіцію між кожними двома атомами Si вставити по атому О, то утворюється кристалічна структура кварцу  $\text{SiO}_2$  (рис. 4.50 д) – теж дуже твердої речовини, різновид якої використовують як абразивний матеріал «наждак». Кристали алмазу, силіцію, кварцу та подібні до них за структурою – це атомні кристали, вони являють собою величезні «супермолекули», тому їх структурні формули можна зобразити не повністю, а тільки у вигляді окремого фрагменту, наприклад:



Немолекулярні (атомні) кристали, що складаються зі сполучених між собою хімічними зв'язками атомів одного чи двох елементів, належать до тугоплавких речовин (табл. 4.5). Високі температури плавлення зумовлюються необхідністю витрати великої кількості енергії для розриву міцних хімічних зв'язків при плавленні атомних кристалів, а не слабкої міжмолекулярної взаємодії, як у випадку молекулярних речовин. З цієї ж причини багато атомних кристалів при нагріванні не плавляться, а розкладаються або одразу переходять у пароподібний стан (возгонка), наприклад, графіт сублімується при 3700°C.

Таблиця 4.5 – Температури плавлення і кипіння деяких немоллекулярних речовин з ковалентними зв'язками

<i>Речовина</i>	<i>t<sub>пл</sub>, °C</i>	<i>t<sub>кип</sub>, °C</i>	<i>Речовина</i>	<i>t<sub>пл</sub>, °C</i>	<i>t<sub>кип</sub>, °C</i>
<b>B</b>	2075	3700	<b>SiO<sub>2</sub></b>	1550	2950
<b>Si</b>	1415	3250	<b>TiO<sub>2</sub></b>	1870	3000
<b>Ge</b>	937	2850	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	2700	4300

Немолекулярні речовини з ковалентними зв'язками нерозчинні у воді та інших розчинниках, більшість з них не проводить електричний струм (крім графіту, для якого притаманна електропровідність, і напівпровідників – силіцію, германію та ін.).

#### **4.4 ЙОННИЙ ЗВ'ЯЗОК**

Йонний зв'язок часто називають граничним випадком полярного ковалентного зв'язку, вважаючи, що спільна електронна пара настільки зміщена до одного з атомів, що практично належить тільки йому. Однак механізм утворення обох типів зв'язку має свої особливості (рис. 4.51).

Йонний зв'язок виявляється тоді, коли електронегативності елементів різко відрізняються між собою ( $\Delta\chi > 1,7$  за шкалою Полінга), а це відбувається при взаємодії йонів, утворених з атомів елементів, що характеризуються суттєво відмінними хімічними властивостями.

*Йонний зв'язок – це електростатичне притягання між різнойменно зарядженими йонами, що утворені внаслідок повного зміщення спільної електронної пари від атома одного елемента до атома іншого елемента.*

Треба зазначити, що сполук з абсолютно йонним зв'язком немає. Однак, якщо ефективні заряди атомів близькі до одиниці, незначним ковалентним характером можна знехтувати, вважаючи такий зв'язок йонним.

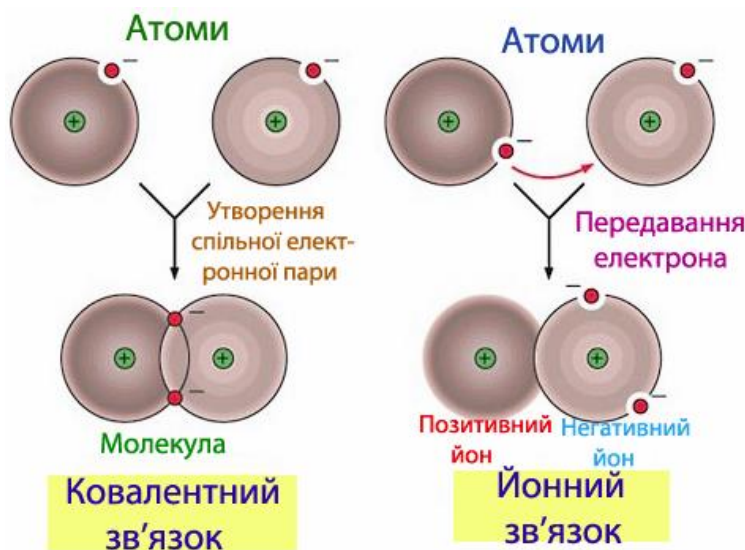


Рисунок 4.51 – Схема утворення йонного зв'язку

#### 4.4.1 ТЕОРІЯ ЙОННОГО ЗВ'ЯЗКУ

Теорія йонного зв'язку базується на електростатичній моделі, основною ідеєю якої є уявлення про сили притягання та відштовхування. Сили притягання  $F$  мають кулонівську природу:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2},$$

де  $q_1$  і  $q_2$  – заряди йонів,  $r$  – рівноважна відстань між ними.

Сили відштовхування враховують як класичну взаємодію між однойменно зарядженими йонами, так і квантово-механічну складову, що залежить від кореляції спінів. Борн (1918 р.) запропонував такий математичний вираз для енергії відштовхування:

$$E_{\text{відшт}} = B / r^n,$$

де  $B$  – певна константа, значення якої розраховується для конкретної рівноважної відстані  $r$ ;  $n$  – показник ступеня, найчастіше близький до 9.

Тоді потенціальна енергія для однозарядного йона одержується при підсумовуванні енергії притягання  $E_{\text{прит}}$  і енергії відштовхування  $E_{\text{відшт}}$ :

$$E = E_{\text{прит}} + E_{\text{відшт}} = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n},$$

а загальна енергія взаємодії двох йонів дорівнює

$$U = \frac{q_1 \cdot q_2}{R} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Залежно від індивідуальних властивостей елементів у атомів одних елементів переважає тенденція до утрати електронів з перетворенням у позитивно заряджені йони (катіони), а атоми інших елементів, навпаки, прагнуть набути електрони, перетворюючись при цьому в негативно заряджені йони, як це відбувається з атомами типового металу Натрію і типового неметалу Хлору (рис. 4.52).

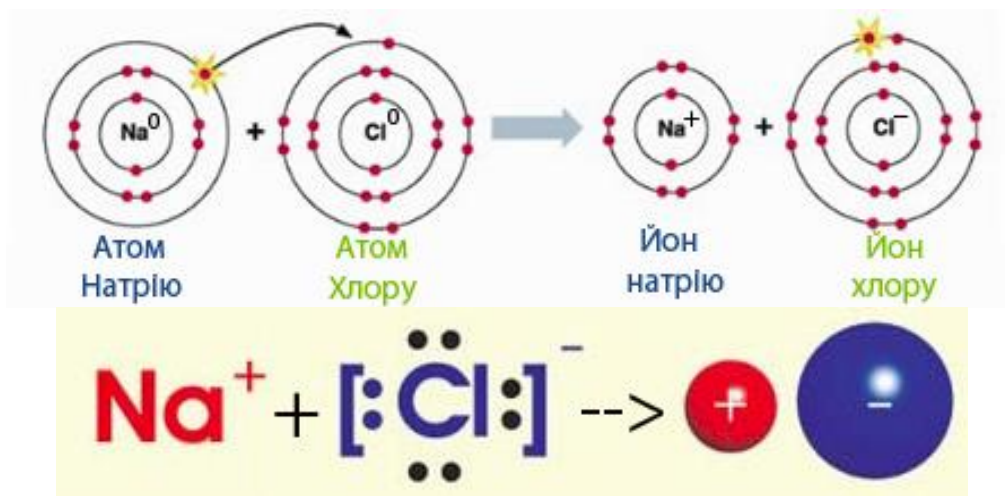


Рисунок 4.52 – Умовна модель утворення йонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  шляхом повного передавання валентного електрона від атома Натрію атому Хлору

Здатність елементів утворювати прості йони (тобто такі, що походять від одного атома) зумовлена електронною конфігурацією їх ізольованих атомів, а також величинами електронегативностей, енергій йонізації та спорідненості до електрона. Зрозуміло, що найлегше катіони утворюються атомами елементів з малими енергіями йонізації – лужними і лужноземельними металами (Na, K, Cs, Rb, Ca, Ba, Sr тощо). Утворення ж простих катіонів інших елементів менш імовірно, оскільки це пов'язано з витратою великої енергії на йонізацію атома.

Прості аніони найлегше утворюються р-елементами сьомої групи (Cl, Br, I) внаслідок їх високої спорідненості до електрона. Приєднання по одному електрону до атомів Оксигену, Сульфуру, Нітрогену та деяких інших елементів супроводжується виділенням енергії. А приєднання інших електронів з утворенням багатозарядних простих аніонів енергетично не вигідно.

Тому сполуки, що складаються з простих йонів, небагаточисельні. Вони найлегше утворюються при взаємодії лужних і лужноземельних металів з галогенами.

#### 4.4.2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ЙОННОГО ЗВ'ЯЗКУ

**1. Ненапрявленість.** Електричні заряди йонів зумовлюють їх притягання та відштовхування і в цілому визначають стехіометричний склад сполуки. Йони можна уявити як заряджені кульки, силові поля яких рівномірно розподіляються у всіх напрямках у просторі. Тому, наприклад, у сполуці NaCl йони Натрію  $\text{Na}^+$  можуть взаємодіяти з йонами Хлору  $\text{Cl}^-$  в будь-якому напрямку, притягуючи певне їх число (рис. 4.53).

**Ненапрявленість** – це властивість йонного зв'язку, що зумовлена здатністю кожного йона притягувати до себе йони протилежного знака у будь-якому напрямку.

Отже, ненапрявленість пояснюється тим, що електричне поле йона має сферичну симетрію і зменшується із відстанню в усіх напрямках, тому взаємодія між йонами здійснюється незалежно від напрямку.



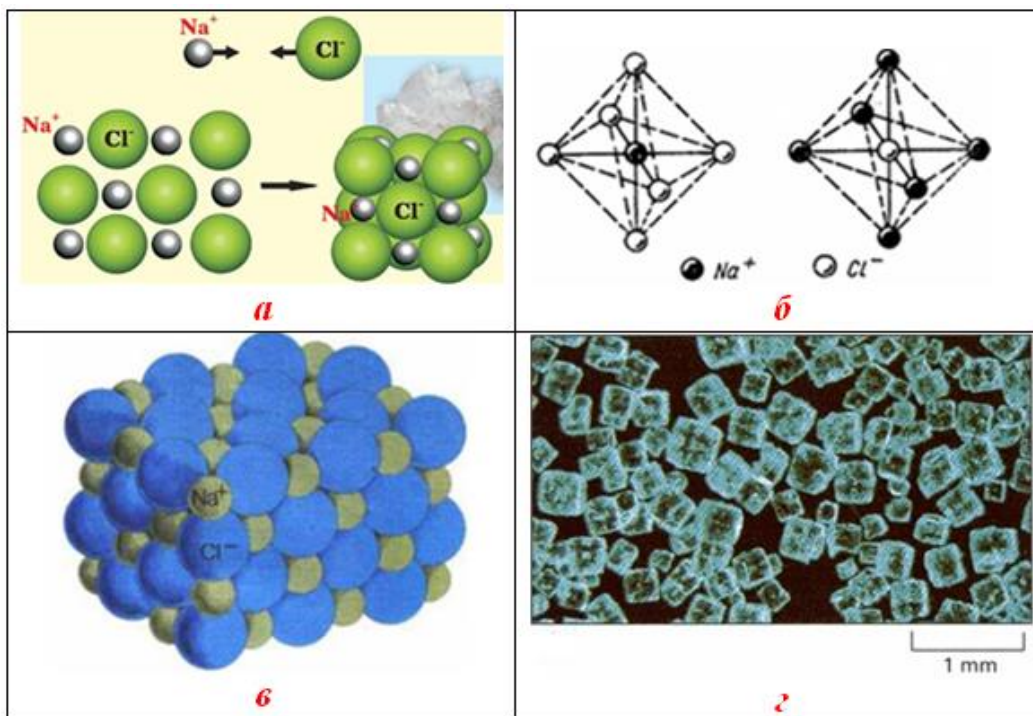


Рисунок 4.53 – Йонний зв’язок і структура Натрій хлориду: а) електростатична взаємодія йонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  та поетапного формування кристалу; б) елементарні кристалічні комірки з центральним йоном  $\text{Na}^+$  (зліва) і  $\text{Cl}^-$  (справа); в) модель монокристалу  $\text{NaCl}$ ; г) зовнішній вигляд кристаликів  $\text{NaCl}$

**2. Ненасиченість.** Зрозуміло, що взаємодія двох йонів протилежного знака не може привести до повної взаємної компенсації їх силових полів. Тому йон з певним зарядом зберігає здатність притягувати інші йони протилежного знака в усіх напрямках. Кількість таких «притягнутих» йонів обмежується лише їх геометричними розмірами і силами взаємного відштовхування.

**Ненасиченість** – це властивість йонного зв’язку, яка виявляється у здатності йона, що має певний заряд, приєднувати будь-яку кількість йонів протилежного знака.

**3. Поляризація йонів.** При йонному зв’язку кожний йон, будучи носієм електричного заряду, є джерелом силового електричного поля, тому при близькій відстані між йонами вони взаємно впливають один на одного.

**Поляризація йона** – це деформація його електронної оболонки під впливом електричного силового поля іншого йона.

Саме поляризацією пояснюється неповне розділення зарядів у йонних сполуках.

**4. Поляризованість і поляризувальна здатність йонів.** При поляризації найбільшому зміщенню піддаються електрони зовнішнього шару. Але при дії одного й того самого електричного поля різні йони деформуються неоднаковою мірою. Чим слабше зв’язані зовнішні електрони з ядром, тим легше відбувається поляризація.

**Поляризованість** – це відносне зміщення ядра і електронної оболонки в йоні при дії силового електричного поля іншого йона.



У йонів однакового заряду з аналогічною будовою зовнішнього енергетичного рівня поляризованість зростає із зростанням йонних радіусів, оскільки завдяки збільшенню кількості проміжних електронних шарів зовнішні електрони більше віддаляються від ядра і тому слабше удержуються ним. Так, у йонів лужних металів і галогенів поляризованість зростає у рядах:



За умов однакової структури електронних оболонок поляризованість йона зменшується у міру підвищення позитивного заряду йона, наприклад, йони, що мають однакову електронну конфігурацію ( $2s^2 2p^6$ ), розміщуються у ряд:



Поляризованість аніонів, завдяки надлишковому негативному заряду, значно нижча за поляризованість катіонів.

**Поляризувальна здатність йонів** – це їх властивість чинити деформуючу дію на інші йони.

Поляризувальна здатність залежить від заряду і розміру йона. Чим більший заряд йона, тим сильніше його поле, тобто найбільшу поляризувальну здатність мають багатозарядні йони (наприклад,  $\text{F}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ ). При однаковому заряді напруженість електричного поля поблизу йона тим більша, чим менші його розміри, тому поляризувальна здатність йонів з однаковим зарядом і аналогічною електронною конфігурацією зменшується при збільшенні йонного радіуса. Оскільки радіуси аніонів більше за радіуси катіонів, то аніони мають меншу поляризувальну здатність. Особливо високою поляризувальною здатністю характеризується йон Гідрогену  $\text{H}^+$ , який відрізняється від усіх інших йонів набагато меншим розміром і повною відсутністю електронів, тому йон  $\text{H}^+$  не відштовхується від аніонів і може зблизитись із ними, заглиблюючись (або проникаючи) в електронну оболонку і викликаючи її сильну деформацію.

#### 4.4.3 ВЛАСТИВОСТІ ЙОННИХ СПЛУК

За звичайних умов йонні сполуки існують у вигляді твердих кристалічних речовин, які мають високі температури плавлення та кипіння, тому вважаються нелеткими. Наприклад, температури плавлення та кипіння  $\text{NaCl}$  становлять відповідно  $801^\circ\text{C}$  і  $1413^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaF}_2$  –  $136^\circ\text{C}$  і  $2500^\circ\text{C}$ . У твердому стані йонні сполуки не проводять електричний струм. Вони добре розчиняються у воді і слабо або зовсім не розчиняються в неполярних розчинниках (гас, бензин). У полярних розчинниках йонні сполуки дисоціюють (розпадаються) на йони. Це пояснюється тим, що йони мають більш високі енергії сольватації, які здатні компенсувати енергію дисоціації на йони в газовій фазі.

### 4.5 МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Особливості металічного зв'язку можна вичерпно пояснити лише на основі квантово-механічної теорії про електронну природу металів з використанням методу молекулярних орбіталей. Це виявляється доцільним при вивченні будови твердого тіла і загальних властивостей металів, а в рамках цієї теми обмежимося класичною, хоч і дещо спрощеною моделлю металічного зв'язку.

**Металічним** називається багатоцентровий зв'язок, який існує в металах та їх сплавах між позитивно зарядженими йонами та валентними електронами, що є спільними для всіх йонів і вільно пересуваються по кристалу.

Атоми металів мають невелику кількість валентних електронів і низьку енергію йонізації. Ці електрони внаслідок великих радіусів атомів металів достатньо слабо зв'язані зі своїми ядрами і можуть легко відриватися від них і становитися спільними для всього кристалу металу. В результаті в кристалічній ґратці металу виникають позитивно заряджені йони металу та **електронний газ** – сукупність рухливих електронів, які вільно пересуваються по кристалу металу (рис. 4.54).

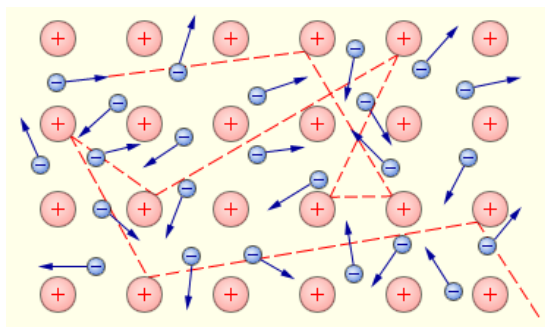


Рисунок 4.54 – Вільне переміщення електронного газу в кристалі металу

Як наслідок метал являє собою ряд позитивних йонів, локалізованих у певних положеннях кристалічної ґратки, і велику кількість електронів, що порівняно вільно пересуваються в полі позитивних центрів. На рис. 4.55 для більшої наочності наведемо декілька зразків з найбільш поширеними типовими моделями металічного зв'язку.

Просторова будова металів – це кристал, який можна уявити як клітку з позитивно зарядженими йонами у вузлах, занурену у негативно заряджений електронний газ (рис.4.55). Всі атоми віддають свої валентні електрони на утворення електронного газу, що вільно переміщуються усередині кристалу, не порушуючи хімічного зв'язку.

У металічного зв'язку є ознаки, подібні та відмінні від ковалентного. Подібність полягає у тому, що основою виникнення цих зв'язків є процеси утворення спільних валентних електронів. А відмінність зумовлена відсутністю у металів напрямленості зв'язків, оскільки валентні електрони розподілені по кристалу рівномірно і є спільними для всіх йонів, а при ковалентному зв'язку – лише для двох сусідніх атомів. Енергія металічного зв'язку менша за енергію ковалентного.

Поряд з тим металічний зв'язок дещо подібний до йонного, адже у вузлах кристалічних ґраток знаходяться йони. Незважаючи на це, кристалічні ґратки металів досить стабільні, що зумовлюється електростатичним притяганням йонів і узагальнених електронів, які неперервно рухаються між йонами.

Таким чином, ознаками металічного зв'язку є такі **характеристики**:

*Багатоелектронність*, оскільки в утворенні металічного зв'язку беруть участь всі валентні електрони;

*Багатоцентровість*, або *делокалізованість* – зв'язок сполучає одночасно велику кількість атомів, що містяться у кристалі металу;

*Ізотропність*, або *ненапрявленність* – завдяки легкому неупорядкованому пересуванню електронного газу одночасно у всі боки металічний зв'язок є сферично симетричним.

Металічні кристали утворюють, в основному, три види кристалічних ґраток (рис. 4.56), однак деякі метали залежно від температури можуть мати різні структури. Причини таких відмінностей і особливостей будови металів до сих пір до кінця не встановлені.

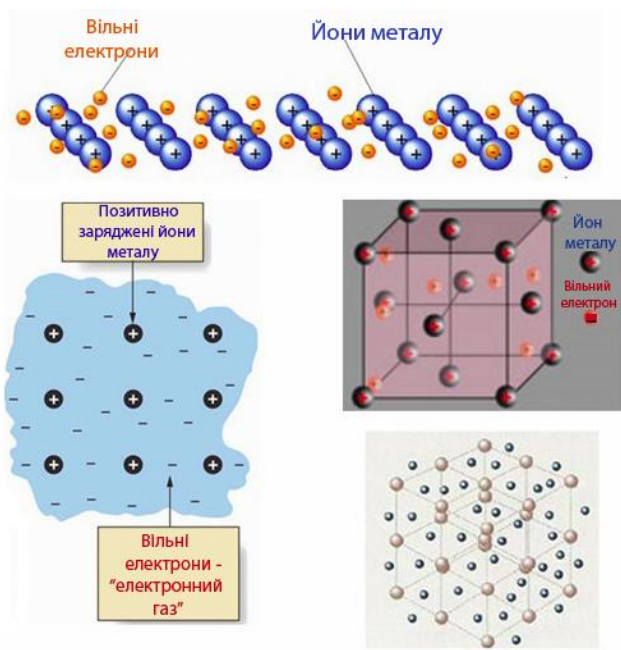


Рисунок 4.55 – Різновиди моделей металічного зв'язку

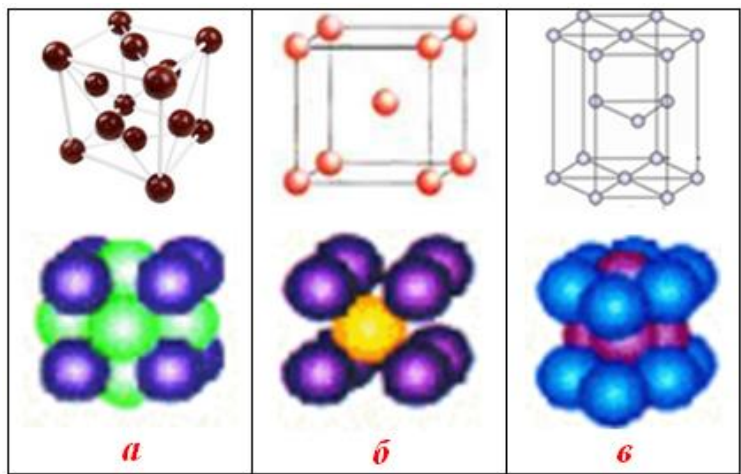


Рисунок 4.56 – Кристалічні ґратки металів: а) кубічна гранецентрована (Cu, Au, Ag, Al); б) кубічна об'ємноцентрована (Li, Na, Ba, Mo, W, V); в) гексагональна (Mg, Zn, Ti, Cd, Cr)

Металічний зв'язок існує в кристалах і розплавах усіх металів і сплавів. У чистому вигляді він характерний для лужних і лужноземельних металів. У перехідних d-металів зв'язок між атомами є частково ковалентним.

Металічний зв'язок внаслідок наявності вільних електронів (електронного газу) та їх рівномірного розподілу по кристалу зумовлює характерні загальні властивості металів і сплавів, зокрема, високу тепло- та електропровідність, пластичність (тобто здатність без руйнування зазнавати деформації при звичайних чи підвищених температурах), непрозорість і металічний блиск, зумовлений їх здатністю відбивати світло.

## 4.6 ДАЛЬНОДІЮЧИЙ ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Хімічні властивості речовин на практиці виявляються через хімічну поведінку не окремої частинки речовини, а через велику їх сукупність – агрегатів, асоціатів, кристалів тощо. У газоподібному стані сили міжмолекулярної взаємодії дуже малі, оскільки молекули, що мають

значну кінетичну енергію, рухаються хаотично і знаходяться одна від одної на великій відстані (порівняно з власними розмірами). Однак у рідкому і твердому стані частинки перебувають на малих відстанях, тому завдяки дальнодіючому зв'язку сили міжмолекулярної взаємодії настільки зростають, що завдяки їм частинки утримуються разом – саме тому в конденсованому стані при постійній температурі рідини і тверді тіла зберігають постійним свій об'єм.

Дальнодіючий хімічний зв'язок зумовлюється наявністю електромагнітних полів атомних ядер і електронів у молекулах і виникає між окремими частинками на відстанях, що в багато разів перебільшують довжини звичайних короткодійчих зв'язків, тому відповідно у десятки разів поступається міцності вже розглянутих типів зв'язків. Основна характерна ознака дальнодіючих зв'язків на відміну від короткодійчих, при яких кожний електрон описується самостійною хвильовою функцією, полягає у тому, що вони є результатом колективного руху електронів і колективної взаємодії багатьох структурних одиниць сполуки.

Дальнодіючі хімічні зв'язки умовно поділяються на такі групи:

*специфічна міжмолекулярна взаємодія,*

*універсальна міжмолекулярна взаємодія.*

#### **4.6.1 ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК**

Водневий зв'язок уявляє собою специфічну міжмолекулярну взаємодію, до якої належать всі види донорно-акцепторного характеру, що пов'язані з переносом електрона (або його помітним зміщенням) від однієї молекули до іншої. Хімічний зв'язок, що при цьому утворюється, має характерні особливості звичайного ковалентного зв'язку, наприклад, насиченість, напрямленість, фіксована довжина і енергія зв'язку тощо.

При утворенні ковалентного зв'язку між атомом Гідрогену і атомом елемента з високою електронегативністю (F, O, N) сумісна електронна хмара зміщується у бік електронегативного атома, що супроводжується виникненням ефективного негативного заряду ( $\delta^-$ ) на цьому атомі і протонізацією атома Н. Термін «*протонізація*» розуміють у тому сенсі, що в атомі Гідрогену, який містить один протон у ядрі та єдиний електрон на електронній оболонці, при втраті цього електрона (чи сильному зміщенні у бік) фактично залишається одне ядро, тобто він перетворюється на протон.

Завдяки малому розміру  $H^+$  і його високій поляризувальній здатності атом Н однієї молекули може притягуватися до електронегативного атома сусідньої молекули і навіть впроваджуватися в його електронну оболонку. Це зумовлює появу водневого зв'язку, при якому, крім електростатичної взаємодії, виявляється ще й донорно-акцепторний механізм, оскільки  $H^+$  має вакантну орбіталь, а атом електронегативного елемента – неподілену пару електронів.

***Водневий зв'язок*** – це електростатична взаємодія між протонізованим атомом Гідрогену однієї молекули і атомом електронегативного елемента, що несе негативний ефективний заряд і входить до складу іншої молекули

З позиції методу ВЗ водневий зв'язок є *трицентровим*: одна електронна орбіталь атома Гідрогену забезпечує зв'язок між трьома атомами.

Енергія водневого зв'язку становить 8-40 кДж/моль і за міцністю дещо перевищує енергію міжмолекулярної взаємодії, проте набагато менша за енергію ковалентного зв'язку. Енергія водневого зв'язку зменшується зі збільшенням температури, тому він більш характерний для речовин у твердому і рідкому станах, а в газах виявляється незначною мірою.

Розглянемо утворення водневого зв'язку на прикладі гідрогенфториду HF. При утворенні полярного ковалентного зв'язку між атомом Н і атомом F, який характеризується високою електронегативністю, електронна хмара атома гідрогену значно зміщується до атому Флуору. У

результаті атом F набуває суттєвого ефективного негативного заряду, а ядро атома H (протон) із зовнішнього по відношенню до атома Флуору боку майже втрачає електронну хмару. Між протоном атома H і негативно зарядженим атомом F сусідньої молекули виникає електростатичне притягання, що й зумовлює утворення водневого зв'язку. Внаслідок водневого зв'язку молекули гідрогенфториду у твердому, рідкому і навіть газоподібному станах асоційовані у зигзагоподібні ланцюги (рис.4.57.а). У структурних формулах водневий зв'язок позначається трьома точками (рис. 4.57 б).

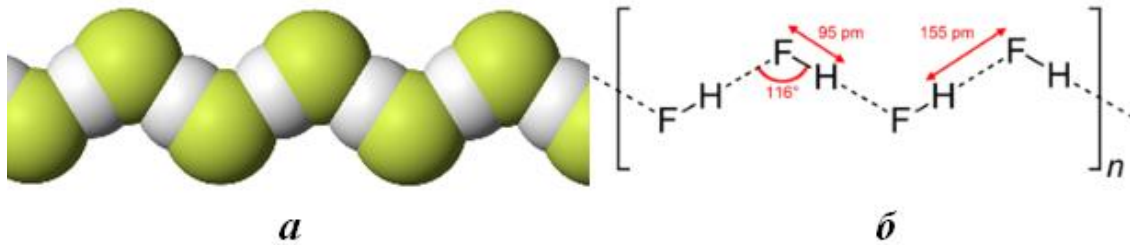


Рисунок 4.57 – Водневий зв'язок в HF: а) молекулярна модель у вигляді зигзагоподібного ланцюгу; б) структурна формула

Схильність до утворення водневих зв'язків зумовлює специфічні властивості гідроген флуориду. Експериментально встановлено, що при температурі, близькій до температури кипіння, його середній склад приблизно відповідає формулі  $(\text{HF})_4$ . Навіть у водному розчині зв'язок між молекулами HF настільки міцний, що «одноосновна» флуоридна кислота дає кислі солі, наприклад  $\text{KHF}_2$  кислотним залишком  $[\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}]^-$ . В ньому енергія водневого зв'язку складає біля 120 кДж/моль, що наближає її до міцності звичайних хімічних зв'язків. У кристалічному стані HF утворює орторомбічні кристали, які складаються з ланцюгових структур. Асоціація молекул HF спричиняє аномально високі температури плавлення і кипіння порівняно з водневими сполуками інших елементів підгрупи VIIA (рис. 4.58), а те, що флуоридна кислота на відміну від HCl, HBr і HI належать до слабких електролітів ( $K=7 \cdot 10^{-4}$ ), також є результатом асоціації молекул HF у водневому розчині.

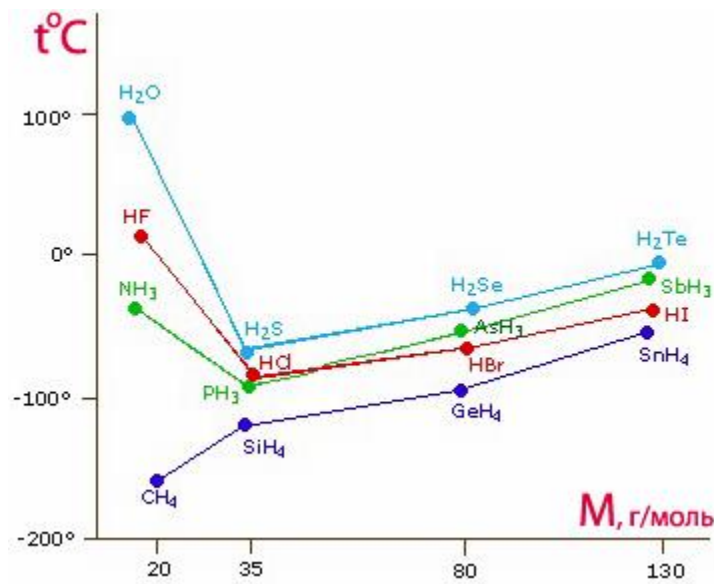
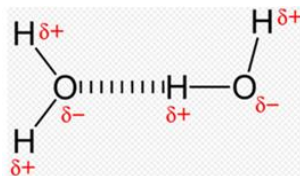


Рисунок 4.58 Залежність температур плавлення і кипіння сполук елементів IVA-VIIA-підгруп з Гідроеном від молярної маси

Подібна картина спостерігається й серед сполук елементів VIA-підгрупи з Гідрогеном ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), серед яких вода займає особливе місце: вона характеризується аномально високими температурами плавлення і кипіння (рис. 4.58). Водневі зв'язки в ній утворюються за рахунок взаємодії протонізованого атома Н ( $\delta^+$ ) однієї молекули і атомом О іншої молекули, на якому зосереджений частковий негативний заряд ( $\delta^-$ ):



Водневі зв'язки у рідкій воді сприяють утворенню *асоціатів молекул*  $\text{H}_2\text{O}$  – димерів, тримерів тощо (рис.4.59).

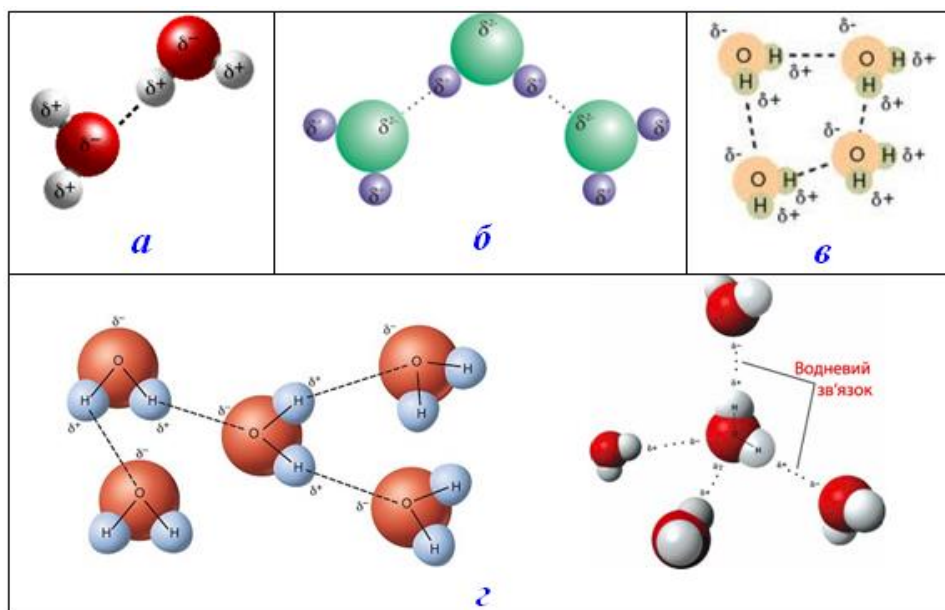


Рисунок 4.59 – Молекулярні моделі асоціатів молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , утворених за рахунок водневих зв'язків: а) димер; б); в) тример; в) тетрамер; г) пентаметри

Внаслідок утворення водневого зв'язку в кристалі льоду, наприклад, молекули води асоційовані і мають ажурну просторову структуру, в якій кожний атом Оксигену розміщений в центрі тетраедра, вершини якого займають атоми Гідрогену (рис. 4.60).

Саме цим зумовлюється більш низька густина твердої води (льоду) порівняно з рідкою.

Водневий зв'язок може утворюватися між молекулами  $\text{NH}_3$ , чому сприяє неподілена електронна пара атома Нітрогену і полярність ковалентного зв'язку  $\text{N-H}$ . Тому амоніак досить легко зріджується, має високу температуру кипіння тощо. Завдяки здатності утворювати водневий зв'язок і вступати у донорно-акцепторну взаємодію сполуки  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  у рідкому стані є добрими йонізуючими розчинниками.



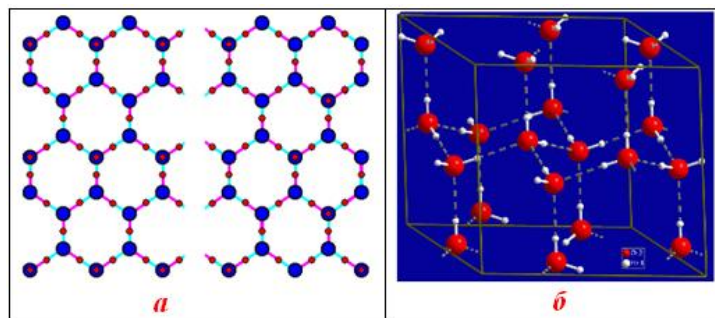


Рисунок 4.60 – Водневі зв'язки у твердій воді  $\text{H}_2\text{O}$  (лід): а) плоска модель; б) просторова молекулярна модель льоду

Водневий зв'язок сприяє утворенню нових хімічних сполук. Так, при охолодженні амоніакового водного розчину виділяються кристали складу  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в яких молекули води і амоніаку сполучені за рахунок водневих зв'язків (рис. 4.61).

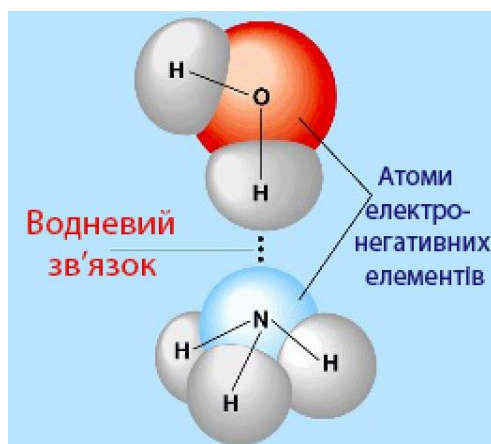


Рисунок 4.61 – Утворення сполуки складу  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  за рахунок водневих зв'язків при охолодженні амоніакового водного розчину

Отже, про порівняльну здатність атомів різних елементів утворювати водневі зв'язки можна судити по температурах кипіння та плавлення їх сполук з Гідрогеном. Зрозуміло, що у загальному випадку при збільшенні молекулярних мас однотипних речовин їх  $T_{\text{пл}}$  і  $T_{\text{кип}}$  повинні закономірно підвищуватися. Однак очікуваний хід кривої  $T_{\text{кип}}=f(M_r)$  спостерігається тільки для сполук елементів IVA-підгрупи з Гідрогеном, а для аналогічних сполук елементів VA-, VIA- і VIIA-підгруп з такої закономірності аномально високими  $T_{\text{кип}}$  і  $T_{\text{пл}}$  вибиваються сполуки  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{HF}$ , що і пояснюється наявністю водневих зв'язків між молекулами цих речовин.

Звичайно водневий зв'язок поділяють на два типи:

*Міжмолекулярний* водневий зв'язок, який здійснюється між окремими молекулами, наприклад,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , між молекулами води і спиртів чи органічних кислот;

*Внутрішньомолекулярний* водневий зв'язок, що виникає між атомами однієї великої молекули, наприклад, в йонах  $[\text{HF}_2]^-$ ,  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O}_2)]^+$  і в багатьох органічних сполуках – при формуванні структур білків, полісахаридів, подвійної спіралі ДНК ( $\alpha$ -спіралі,  $\beta$ -складки) тощо.

Водневий зв'язок відіграє важливу роль при асоціації молекул, кристалізації, розчиненні, утворенні кристалогідратів, електролітичній дисоціації, в хімії органічних сполук, полімерів, білків. Водневі зв'язки помітно впливають на фізичні властивості води і багатьох органічних рідин (спиртів, карбонових кислот, амідів кислот, естерів).



Цікавим є такий факт. Наявністю водневих зв'язків пояснюється блакитний колір чистої води у досить значній її товщі. Коли одна молекула  $H_2O$  коливається, вона примушує коливатися й сполучені з нею водневими зв'язками інші молекули. На збудження таких коливань витрачаються червоні промені сонячного світла як найбільш відповідні за енергією. Тому з сонячного спектра «відфільтровуються» червоні промені (їх енергія поглинається і розсіюється молекулами води внаслідок їх коливання у вигляді тепла), але починає проступати інша ділянка спектру – блакитна, що забарвлює воду блакитним кольором. Однак для цього сонячному променю необхідно проникнути не менш, ніж двохметровий шар чистої води.

#### 4.6.2 МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Другий різновид дальнодіючого хімічного зв'язку – *універсальна міжмолекулярна взаємодія*, яка залежно від своєї природи і механізму виникнення поділяється на такі складові (рис.4.62):

*орієнтаційна,*

*індукційна,*

*дисперсійна,*

*відштовхування, що зумовлюється взаємодією електронних оболонок молекул і виявляється при їх сильному зближенні.*

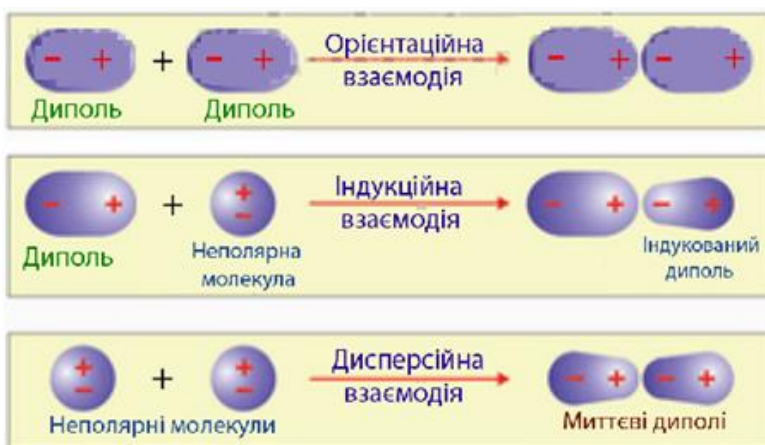


Рисунок 4.62 – Види міжмолекулярної взаємодії

У речовинах з молекулярною структурою діють електростатичні міжмолекулярні сили – так звані *вандерваальсівські* – на честь Я.Ван-дер-Ваальса, який першим прийняв до уваги міжмолекулярну взаємодію при визначенні відмінностей у властивостях реальних газів порівняно з ідеальними, а також при поясненні причин стійкого існування рідин і молекулярних кристалів.

Найбільш суттєвою ознакою вандерваальсівських сил є універсальність, яка полягає в їх дії між усіма молекулами і атомами без винятку. Вони об'єднують всі види міжмолекулярного притягання та відштовхування. Вандерваальсові сили зростають при зближенні молекул і при збільшенні сумарної кількості електронів. Вони хоч і набагато слабшкіші за ковалентні, але діють на значно більших відстанях і тому впливають на структурні, спектральні та інші властивості речовин.

Їх основу складають кулонівська взаємодія між електронами однієї молекули та ядрами і електронами багатьох інших молекул, яка на певній відстані врівноважується, створюючи стійку багатомолекулярну систему. Виникнення вандерваальсівських сил відбувається при електростатичній взаємодії диполів і може зароджуватися за різними механізмами

**Орієнтаційна взаємодія** зумовлюється полярністю молекул. Полярні молекули, в яких центри тяжіння позитивного і негативного зарядів не співпадають, орієнтуються таким чином, щоб полюси з протилежними знаками зарядів розміщувалися поруч (рис.4.63), що і зумовлює виникнення притягання між ними:

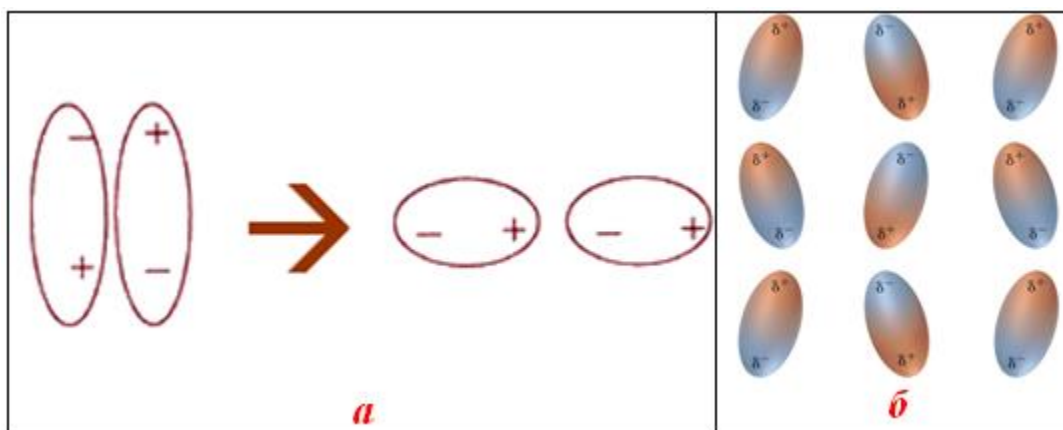


Рисунок 4.63 – Орієнтаційна взаємодія: а) схема орієнтації двох диполів при їх зближенні; б) ансамбль орієнтованих диполів

**Орієнтаційною** (диполь-дипольною) називається міжмолекулярна взаємодія в конденсованому стані речовин, при якій сусідні молекулярні диполі розміщуються один відносно одного протилежно зарядженими полюсами, що забезпечує їх взаємне притягання.

Диполь-дипольне притягання відбувається у тому випадку, коли енергія притягання перебільшує теплову енергію молекул – звичайно це спостерігається у твердих і рідких речовинах, які містять полярні молекули (наприклад, HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCl). З підвищенням температури вона помітно слабшає, оскільки тепловий рух молекул заважає їх взаємній орієнтації.

**Індукційна взаємодія** виникає при взаємодії полярної і неполярної молекул. При наближенні полярної молекули до неполярної, але здатної до поляризації, полярна молекула сприяє виникненню в ній наведеного (індукованого) диполя (рис.4.64).

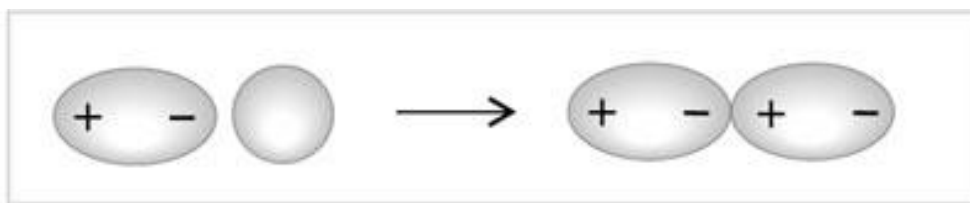


Рисунок 4.64 – Схема індукційної взаємодії

**Індукційною** називається міжмолекулярна взаємодія, що зумовлена дією індукованих диполів молекул.

Між сталим диполем полярної й індукованим диполем неполярної молекул здійснюється індукційна взаємодія, внаслідок якої індукований диполь збільшує дипольний момент полярної молекули, а сама неполярна молекула деформується. Ця деформація тим сильніша, чим більший

дипольний момент полярної молекули і чим вища поляризованість неполярної. Індукційна взаємодія може відбуватися також і в речовинах з полярними молекулами, але в цьому випадку вона набагато слабша за орієнтаційну.

**Дисперсійна взаємодія** полягає в утворенні миттєвих диполів з неполярних молекул (рис.4.65 а). Внаслідок руху молекул з'являється асиметрія розподілу позитивних і негативних зарядів, що зумовлює виникнення миттєвих диполів, здатних існувати дуже короткий час – порядку  $10^{-8}$  с. Поперемінно виникаючі диполі різних молекул внаслідок свого руху орієнтуються, як правило, таким чином, що між ними діє то притягання, то відштовхування, однак завдяки великій швидкості руху електронів, сили притягання переважають над силами відштовхування.

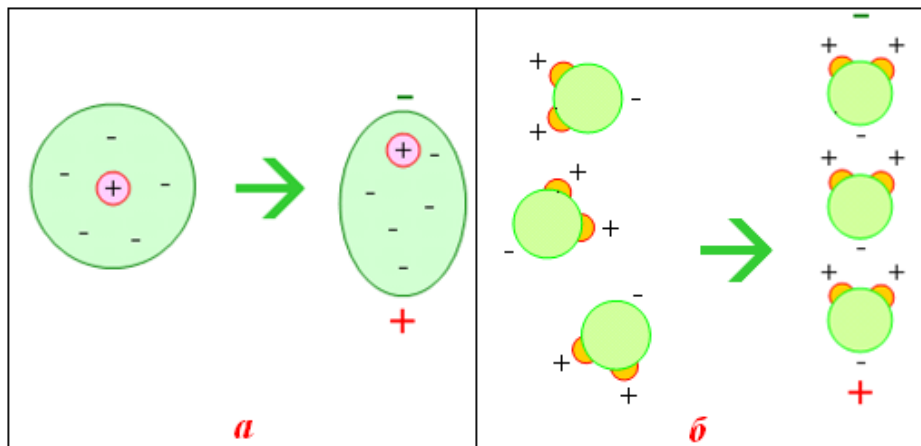


Рисунок 4.65 – Дисперсійна взаємодія: а) утворення миттєвого диполя з неполярної молекули; б) схема утворення узгоджених миттєвих диполів та їх орієнтація в силовому полі

**Дисперсійною** називається міжмолекулярна взаємодія між неполярними молекулами, яка виявляється за рахунок їхніх миттєвих мікродиполів, що утворюються внаслідок руху електронів в атомах і коливань ядер.

Згідно з квантовою механікою миттєві диполі синхронно виникають в усіх речовинах в конденсованому стані. При цьому найближчі ділянки двох сусідніх молекул заряджуються електрикою протилежного знаку, що й приводить до їх взаємного притягання (рис.4.65б).

Усі три види вандерваальсівської взаємодії властиві для речовин, що перебувають у конденсованому стані, і загальна енергія притягування між молекулами дорівнює сумі енергій орієнтаційного, індукційного і дисперсійного ефектів. У газоподібному стані вандерваальсівські сили виявляються тільки за умов підвищеного тиску, коли відстані між молекулами стають достатніми для міжмолекулярної взаємодії.

**Сили відштовхування** електронних оболонок молекул – це четверта складова сил міжмолекулярної взаємодії. Енергія сил відштовхування не перевищують 16 кДж/моль, тобто у будь-якому разі вона менше, ніж енергія сил міжмолекулярного притягання.

## 4.7 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

**Приклад 4.1.** Визначити стехіометричну валентність Хрому в оксидах: а) CrO, б) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в) CrO<sub>3</sub>.

**Розв'язок.** Для бінарних сполук загального вигляду A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> виконується рівність:

$$x \cdot m = y \cdot n,$$

де А і В – умовні символи деяких атомів, х і у – індекси, **m** і **n** – стехіометричні валентності.

**a)** В оксиді CrO індекси однакові (x = y = 1). Однак Оксиген виявляє постійну валентність: **n** = **II**. Тоді

**m**·1 = **II**·1, звідки **m** = **II**:



**б)** в оксиді Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – індекси дорівнюють: x = 2 і y = 3. Оскільки валентність Оксигену постійна (**n** = **II**), то:

**m**·2 = **II**·3, звідки **m** = **III**:



**в)** в оксиді CrO<sub>3</sub> – індекси такі: x = 1 і y = 3, а валентність Оксигену постійна (**n** = **II**), тоді:

**m**·1 = **II**·3, звідки **m** = **VI**:



**Приклад 4.2.** Скласти формулу сполуки K<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, враховуючи, що стехіометрична валентність Молибдену в ній дорівнює **VI**.

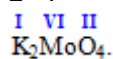
**Розв'язок.** Для визначення індексів x, y і z в оксигенвмісній речовині загального складу A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub> збираємося на правило: в сполуках типу A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub> сумарна валентність елементів А і В дорівнює сумарній валентності всіх атомів Оксигену:

**x**·**m** + **y**·**n** = **z**·**II**.

Валентність елементів Калію та Оксигену постійні (відповідно **I** і **II**), тому на основі наведеного правила одержимо рівняння

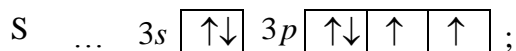
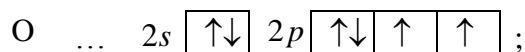
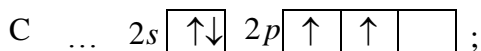
**I**·x + **VI**·y = **II**·z.

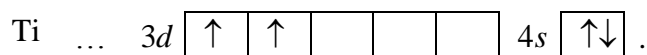
Далі скористаємося методом підбору. Підставимо у ліву частину рівняння мінімальні значення індексів x і y (x=y=1). Маємо: **I**·1 + **VI**·1 = 7. Цьому ж повинна дорівнювати і права частина рівності (**II**·z=7), але в такому випадку отримаємо дробове значення індексу z (z=7/ **II** = 3,5), що вступає у протиріччя з стехіометричними вимогами цілочисельного співвідношення атомів у молекулі (формула ABO<sub>3,5</sub> не може бути вірною!). Повернемося до методу підбору. Зрозуміло, що тепер у першу чергу слід подвоїти індекс біля символу елемента А, тому візьмемо: x=2, y=1. І знову перевіримо, підставивши нові індекси у ліву частину рівняння: **I**·2 + **VI**·1 = 8, тоді права частина **II**·z=8, звідки z=8/ **II** = 4. Отже шукані індекси і формула сполуки є такими: x=2, y=1, z=4



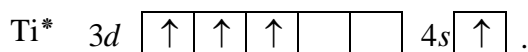
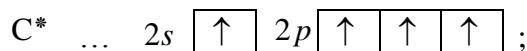
**Приклад 4.3.** Яку ковалентність можуть виявляти елементи С, О, S, Ті? Складіть електронно-графічні схеми розміщення валентних електронів в атомах цих елементів у збудженому стані.

**Розв'язок.** Ковалентність можна визначити за числом неспарених електронів в атомі, що перебуває в основному чи збудженому стані. В основному стані електронні конфігурації валентних електронних шарів атомів С, О, S, Ті описуються за допомогою електронно-графічних схем:

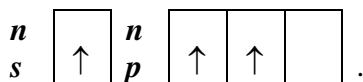
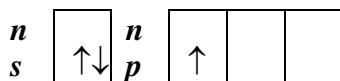




Видно, що в основному стані атоми всіх заданих елементів містять по два неспарених електрони, це відповідає ковалентності 2 і свідчить про можливість утворення двох ковалентних зв'язків. Атоми С, S, Ti при переході у збуджений стан здатні підвищити свою ковалентність за рахунок розпарювання спарених електронів, а у атома О така можливість відсутня, оскільки він не має вакантних валентних орбіталей. Електронно-графічні схеми атомів С, S, Ti у збудженому стані:

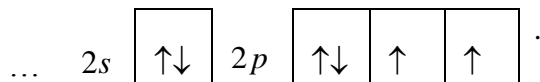


Електронно-графічні схеми показують, що у збудженому стані атом С має чотири неспарених електрони, тому виявляє ковалентність 4; атом S може мати чотири або шість неспарених електронів, тому виявляє ковалентність 4 чи 6 відповідно. Атом Ti має чотири неспарених електрони, тому виявляє ковалентність 4.



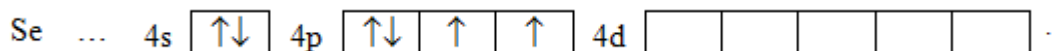
**Приклад 4.4.** Дайте аргументовану відповідь, чому елементи VIA-підгрупи Оксиген О і Селен Se виявляють різну вищу валентність?

**Розв'язок.** Електронна структура зовнішніх енергетичних рівнів для незбуджених атомів Оксигену і Селену виражається однією спільною електронною структурою  $ns^2np^4$ , де  $n$  – номер зовнішнього рівня. З електронно-графічної схеми атома О

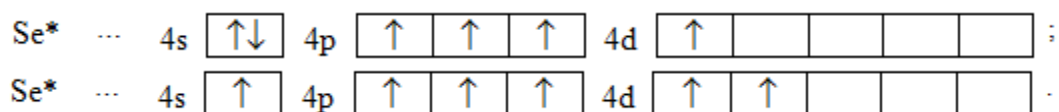


видно, що кількість неспарених електронів, яка зумовлює ковалентність Оксигену, дорівнює двом. Відсутність на другому енергетичному рівні d-підрівня і неможливість розпарювання спарених електронів є перешкодою для переходу О у збуджений стан, тому Оксиген не здатний виявляти більш високу вищу валентність.

Аналогічно розподіляються валентні електрони на зовнішньому рівні і в основному стані атома Селену:

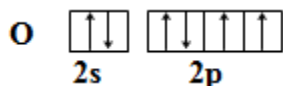


Тобто ковалентність Se в основному стані теж дорівнює двом. Однак на відміну від Оксигену атом Se може переходити у збуджений і розпарювати спарені s- і p-електрони завдяки наявності на четвертому енергетичному рівні вільного d-підрівня. Це відповідає ковалентності IV і VI:

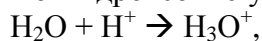


**Приклад 4.5.** За яким механізмом утворені зв'язки в йоні гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ ?

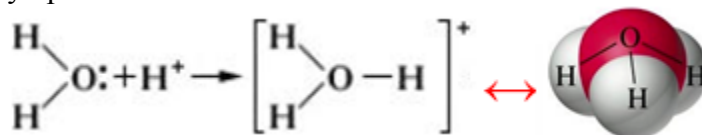
**Розв'язок.** В молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ) є два ковалентні зв'язки  $\text{O}-\text{H}$ , утворені за *обмінним механізмом* при перекриванні одноелектронних орбіталей двох атомів  $\text{H}$  з одноелектронними орбіталями атома Оксигену:



Йон гідроксонію утворюється в результаті приєднання йона  $\text{H}^+$  до молекули води:

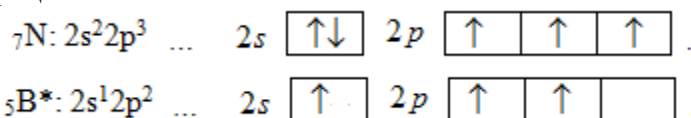


внаслідок чого за *донорно-акцепторним механізмом* утворюється третій зв'язок  $\text{O}-\text{H}$ . При цьому донором виступає атом  $\text{O}$ : (за рахунок неподіленої електронної пари), а акцептором – йон  $\text{H}^+$ , який надає вакантну орбіталь:

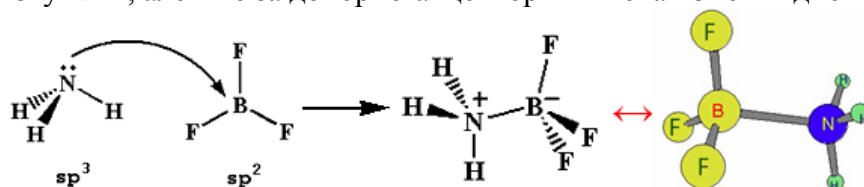


**Приклад 4.6.** Який атом є донором, а який – акцептором при утворенні зв'язку в молекулі  $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ ?

**Розв'язок.** В молекулі  $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$  центральними атомами є атом  $\text{N}$  і збуджений атом  $\text{B}^*$ , що мають такі електронні конфігурації:

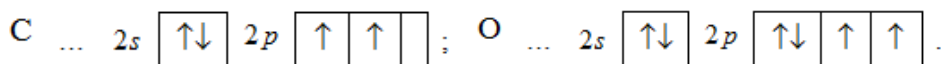


У атома  $\text{N}$  в молекулі  $\text{NH}_3$  після утворення за обмінним механізмом трьох ковалентних зв'язків  $\text{N}-\text{H}$  залишається ще одна неподілена пара електронів. З іншого боку, у збудженого атома Бору  $\text{B}^*$  в молекулі  $\text{BF}_3$  після утворення трьох ковалентних зв'язків  $\text{B}-\text{F}$  (теж за обмінним механізмом) одна валентна орбіталь є вільною. Тому атом-акцептор – Бор – надає свою вакантну орбіталь для неподіленої електронної пари атома-донора  $\text{N}$ : для утворення ще одного ковалентного зв'язку  $\text{N}-\text{B}$ , але вже за донорно-акцепторним механізмом відповідно до схеми:



**Приклад 4.7.** На підставі будови молекули  $\text{CO}$  визначте напрямленість і кратність зв'язку.

**Розв'язок.** Атом Карбону в основному стані ( $2s^2 2p^2$ ) має два неспарених електрони, за рахунок яких утворюються два ковалентних зв'язка з неспареними електронами атома  $\text{O}$  ( $2s^2 2p^4$ ) за обмінним механізмом.



Напрямленість зв'язків ( $\sigma$  чи  $\pi$ ) зумовлюється природою одноелектронних орбіталей і розташуванням електронної густини зв'язку, що утворюється. При вісьовому перекриванні однієї  $p$ -орбіталі атома  $\text{C}$  з  $p$ -орбіталлю атома  $\text{O}$  електронна густина локалізується у



між'ядерному просторі, тобто утворюється один  $\sigma$ -зв'язок. Дві інші одноелектронні p-орбіталі перекриваються по обидва боки від вісі зв'язку, утворюючи  $\pi$ -зв'язок, для якого притаманне бокове перекривання. Однак у молекулі CO виникає ще один  $\pi$ -зв'язок, але вже за донорно-акцепторним механізмом за рахунок неподіленої електронної пари атома O – донора – і вільної орбіталі атома C – акцептора. Таким чином, усього в молекулі CO є три зв'язки, тому кратність дорівнює трьом, тобто зв'язок потрійний:  $C\equiv O$ .

**Приклад 4.8.** В який бік зміщується електронна густина ковалентного зв'язку в молекулах  $OF_2$ ,  $CCl_4$ ,  $PCl_5$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ?

**Розв'язок.** Всі задані молекули складаються з атомів різних елементів, які відрізняються за своєю електронегативністю, тому утворені ними зв'язки є полярними. На підставі шкали електронегативності визначаємо напрямок зміщення спільних електронних пар і показуємо його стрілками. Зміщення зв'язку в молекулі  $OF_2$  відбувається за напрямком:  $O \rightarrow F$ , в молекулі  $CCl_4$  –  $C \rightarrow Cl$ , в молекулі  $PCl_5$  –  $P \rightarrow Cl$ , в молекулі  $H_2O$  –  $H \rightarrow O$ , в молекулі  $H_2S$  –  $H \rightarrow S$ .

**Приклад 4.9.** Яку геометричну форму мають: а) молекула  $H_2S$ ; б) йон  $IO_3^-$ ?

**Розв'язок.** Під час аналізу геометричної будови молекул та йонів доцільно дотримуватися такого **алгоритму**:

*Скласти графічну формулу сполуки і встановити в ній кількість  $\sigma$ - та  $\pi$ -зв'язків;*

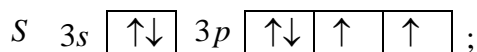
*Скласти електронно-графічну схему для центрального атома, враховуючи його валентність у сполуці;*

*За видом та кількістю АО, що містять валентні електрони, визначити тип гібридизації центрального атома. Якщо в молекулі є  $\pi$ -зв'язки, то з передбаченої кількості гібридних орбіталей вилучити стільки зовнішніх АО, скільки  $\pi$ -зв'язків міститься у молекулі;*

*Визначити число незв'язувальних електронних пар;*

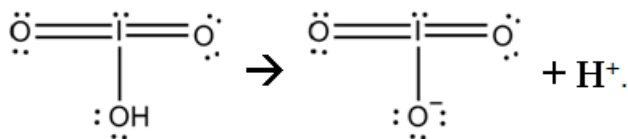
*Встановити геометричну форму молекули, враховуючи тип гібридизації центрального атома та число незв'язувальних електронних пар.*

**а)** З графічної формули молекули сірководню ( $H-S-H$ ) видно, кратність кожного зв'язку S–H дорівнює одиниці (зв'язки одинарні), тобто атом Сульфуру в  $H_2S$  утворює два  $\sigma$ -зв'язки (і не утворює  $\pi$ -зв'язків), тому Сульфур в  $H_2S$  виявляє ковалентність два, що відповідає наявності двох неспарених електронів. Двохвалентному стану атома S відповідає така електронно-графічна схема:



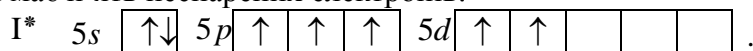
Але для досягнення рівноцінності двох зв'язків S–H центральний атом S піддається  $sp^3$ -гібридизації, яка теоретично повинна забезпечити тетраедричну форму молекули і валентний кут  $109,5^\circ$ . Однак неспарені електрони, що перебувають на двох  $sp^3$ -гібридизованих орбіталях, утворюють два  $\sigma$ -зв'язки при перекриванні з s-орбіталями двох атомів H. На двох інших  $sp^3$ -гібридизованих орбіталях атома S містяться дві незв'язувальні пари, підвищена електронна густина яких сприяє стисненню валентного кута і значному його зменшенню порівняння з тетраедричним кутом ( $109,5^\circ$ ). Отже, молекула  $H_2S$  має кутову форму

**б)** Як один з способів утворення йона  $IO_3^-$  можна розглядати дисоціацію йодної (йодатної) кислоти:

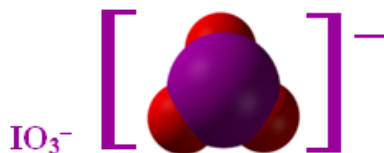




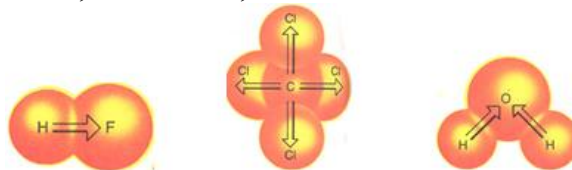
З графічної формул кислоти  $\text{HIO}_3$  та йона  $\text{IO}_3^-$  видно, що атом Йода бере участь в утворенні п'яти зв'язків, а саме: трьох  $\sigma$ - і двох  $\pi$ -, тому ковалентність дорівнює п'яти, а атом I перебуває у збудженому стані і має п'ять неспарених електронів:



Для утворення трьох ковалентних зв'язків I–O атом Йоду піддається  $sp^3$ -гібридизації, внаслідок якої виникає чотири гібридизовані орбіталі, одна з яких містить неподілену електронну пару, а на трьох інших містяться неспарені електрони, за рахунок яких утворюється три  $\sigma$ -зв'язки I–O. Негібридизовані неспарені електрони, що розміщуються на d-підрівні, йдуть на утворення двох  $\pi$ -зв'язків. Наявність неподіленої електронної пари на  $sp^3$ -гібридизованих орбіталях атома Йоду спричиняє відхилення валентного кута від тетраедричного ( $109,5^\circ$ ), тому йон  $\text{IO}_3^-$  має форму тригональної піраміди:



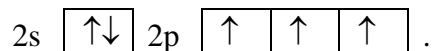
**Приклад 4.10.** Чи є молекули  $\text{HF}$ ,  $\text{CCl}_4$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , моделі яких наведені нижче, диполями?



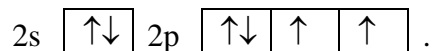
**Розв'язок.** До диполів належать такі молекули з неполярними ковалентними зв'язками, в яких центри тяжіння позитивних зарядів ядер і негативних зарядів електронних оболонок не співпадають. Дипольний момент складної молекули – це векторна сума дипольних моментів окремих зв'язків. Тому лінійна молекула  $\text{HF}$ , в якій вектор диполію напрямлений від атома Н до атома більш електронегативного елемента F, є полярною, тобто уявляє собою диполь. Кутова молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , в якій завдяки двом неподіленим електронам на незв'язувальних орбіталях, електронна густина розподілена нерівномірно, теж є диполем. А симетрична молекула тетраедричної будови  $\text{CCl}_4$ , незважаючи на полярність кожного окремого зв'язку C–Cl, в цілому неполярна, оскільки в ній відбувається компенсація векторів всіх зв'язків.

**Приклад 4.11.** На основі метода валентних зв'язків розберіть будову молекули  $\text{N}_2\text{O}$ , виходячи з того, що метод ВЗ припускає наявність в молекулі  $\text{N}_2\text{O}$  атомів Нітрогену у двох різних валентних станах  $\text{N}^-$  і  $\text{N}^+$ .

**Розв'язок.** За допомогою електронно-графічних схем покажемо електронні конфігурації всіх частинок, що входять до складу  $\text{N}_2\text{O}$ . Електронна формула  ${}^7\text{N}$ : ( $\dots 2s^2 2p^3$ )



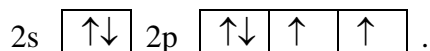
Якщо до конфігурації  ${}^7\text{N}$  додати ще один електрон на 2p-підрівень, одержимо електронну формулу  ${}^7\text{N}^- (\dots 2s^2 2p^4)$ :



А якщо з 2s-підрівня вихідної структури  ${}^7\text{N}$  забрати один електрон, отримаємо структуру  ${}^7\text{N}^+ (\dots 2s^1 2p^3)$ :



електронно-графічна схема  $8\text{O} (\dots 2s^2 2p^4)$ :



З розподілу електронів по квантових комірках легко встановити ковалентність атомів: для  $7\text{N}^+$  вона дорівнює чотирьом (чотири неспарених електрони), а для  $7\text{N}^-$  і  $\text{O}$  – двом. Зрозуміло, що в молекулі  $\text{N}_2\text{O}$  центральним атомом буде чотиривалентний  $7\text{N}^+$ , який піддається sp-гібридизації і за рахунок двох гібридизованих електронів утворює з атомами  $7\text{N}^-$  і  $\text{O}$  два  $\sigma$ -зв'язки, які розташовуються під кутом  $180^\circ$  (і визначають лінійну будову молекули), а за рахунок негібридизованих  $p_z$ - і  $p_y$ -електронів – ще два  $\pi$ -зв'язки з сусідніми  $7\text{N}^-$  і  $\text{O}$ . У свою чергу атоми  $7\text{N}^-$  і  $\text{O}$ , що мають однакову електронну будову, для утворення  $\sigma$ -зв'язків постачають по одному  $p_y$ -електрону, а для  $\pi$ -зв'язків – по одному  $p_z$ -електрону. Будову молекули можна відобразити структурною формулою  $\text{N}^-=\text{N}^+=\text{O}$ , звідки наочно видно, що молекула  $\text{N}_2\text{O}$  містить два подвійних зв'язки: два  $\sigma$ - ( $\text{N}-\text{N}$  і  $\text{N}-\text{O}$ ) і два  $\pi$ -зв'язки ( $\text{N}-\text{N}$  і  $\text{N}-\text{O}$ ).

**Приклад 4.12.** За методом МО складіть електронні схеми і енергетичні діаграми молекули  $\text{F}_2$  і молекулярного йона  $\text{F}_2^+$ . Порівняйте їх за магнітними властивості, кратністю та енергією зв'язків.

**Розв'язок.** Послідовність заповнення електронами молекулярних орбіталей (МО) для двохатомних молекул першого і початку другого періодів (до  $\text{N}_2$ ) відображає енергетична шкала  $\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \pi^* 2p_x$ .

Молекулярні орбіталі двохатомних молекул кінця другого періоду із зростанням енергії розміщуються в дещо інший ряд:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \pi^* 2p_x .$$

Атом Флуору має таку електронну структуру зовнішнього рівня F:  $\dots 2s^2 2p^5$ . Молекулярні орбіталі  $\text{F}_2$  формуються з атомних орбіталей двох атомів F за схемою  $\text{MO}(\text{F}_2): 2\text{F}[\text{KK}2s^2 2p^5] \rightarrow \text{F}_2[\text{KK}(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_{y,z})^4(\pi^* 2p_{y,z})^4]$ , де літерою K позначений внутрішній енергетичний рівень атома F, а символами  $\sigma$  і  $\sigma^*$  – відповідно зв'язувальні та розпушувальні молекулярні орбіталі.

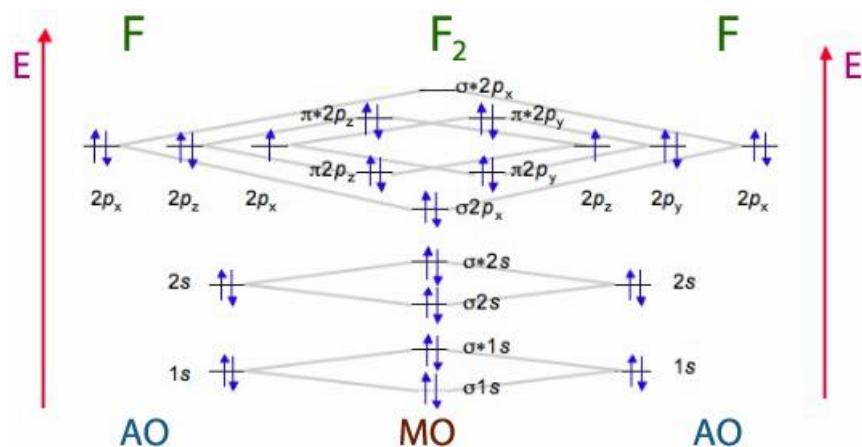
Йон  $\text{F}_2^+$  утворюється при втраті молекулою  $\text{F}_2$  одного електрона з розпушувальної молекулярної орбіталі, тоді молекулярна орбіталь йона може бути записана так:

$$\text{MO}(\text{F}_2^+): 2\text{F}[\text{KK}2s^2 2p^5] \rightarrow \text{F}_2[\text{KK}(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_{y,z})^4(\pi^* 2p_{y,z})^3].$$

Складаємо загальну таблицю заповнення молекулярних орбіталей  $\text{F}_2$  та  $\text{F}_2^+$ :

Молекулярні орбіталі	$\text{F}_2$	$\text{F}_2^+$
$\sigma^* 2p_x$	-	-
$\pi^* 2p_y \pi^* 2p_z$	$\begin{array}{ c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$
$\sigma 2p_x$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$
$\pi 2p_y \pi 2p_z$	$\begin{array}{ c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$
$\sigma^* 2s$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$
$\sigma 2s$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$

Енергетична схема молекули  $\text{F}_2$  має вигляд:



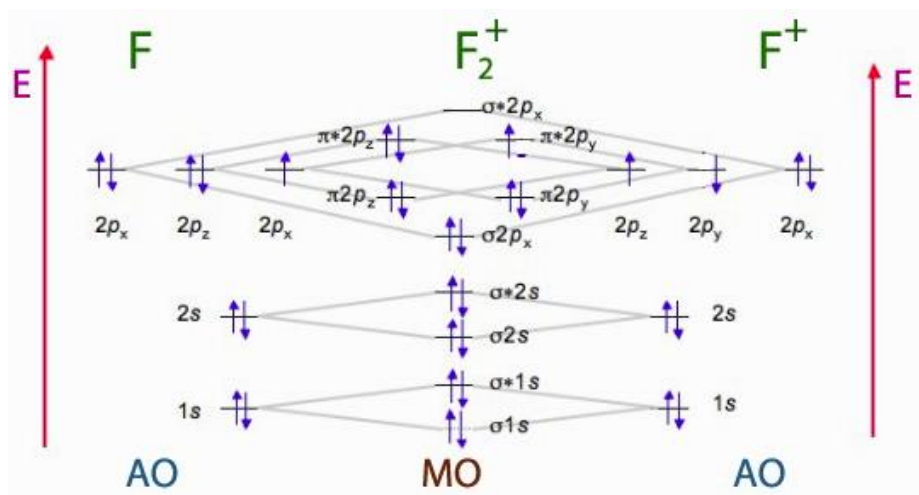
Як видно, неспарені електрони на молекулярних орбіталях молекули  $F_2$  відсутні, тому фтор є діамagnetною речовиною. Порядок зв'язку в молекулі  $F_2$  обчислюємо з урахуванням того, що на зв'язувальних орбіталях разом міститься вісім електронів, а на розпушувальних – усього шість:

$$n = 1/2(N_{зв.} - N_{розп.}) = 1/2(8 - 6) = 1.$$

А в молекулярному йоні  $F_2^+$  порядок зв'язку зменшується за рахунок втрати одного електрона з розпушувальної молекулярної орбіталі

$$n = 1/2(N_{зв.} - N_{розп.}) = 1/2(8 - 5) = 1,5,$$

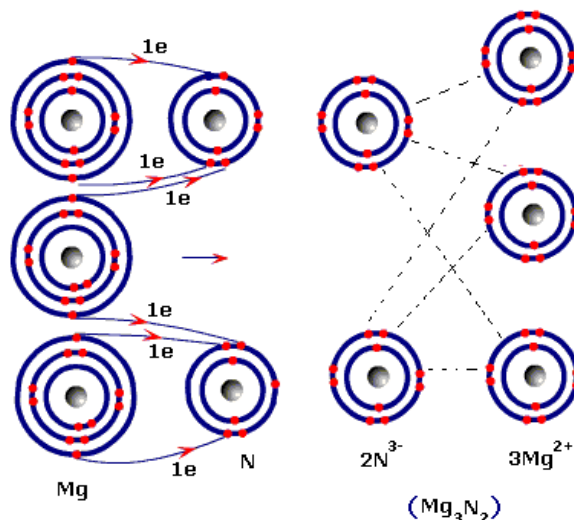
що добре видно з енергетичної діаграми:



Співставлення величин порядку зв'язку  $n$  для обох частинок свідчить про те, що енергія зв'язку в молекулярному йоні  $F_2^+$  більша, ніж в молекулі  $F_2$ . А завдяки неспареному електрону на МО йон  $F_2^+$  виявляє парамагнетні властивості.

**Приклад 4.13.** Як утворюється йонний зв'язок в Магній нітриді  $Mg_3N_2$ ?

**Розв'язок.** З електронних формул атомів Магнію ( ${}_{12}Mg$ :  $\dots 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ) і Нітрогену ( ${}_{7}N$ :  $\dots 1s^2 2s^2 2p^3$ ) випливає, що для надбання атомами цих елементів електронного октету з конфігурацією  $1s^2 2s^2 2p^6$  атому  $Mg$  необхідно позбавитися від двох зовнішніх електронів, а атому  $N$  – навпаки – приєднати три додаткові електрони. Це можливо тільки внаслідок перерозподілу валентних електронів та утворення йони  $Mg^{2+}$  і  $N^{3-}$ , як це показано на схемі. Між йонами  $Mg^{2+}$  і  $N^{3-}$  відбувається електростатичне притягання, результатом чого є йонний зв'язок і формування йонного кристалу  $Mg_3N_2$ .



**Приклад 4.14.** Як можна пояснити, що за кімнатної температури вода є рідиною, а сірководень – газом, незважаючи на те, що молярна маса сірководню майже вдвічі перебільшує молярну масу води?

**Розв'язок.** Оксиген має більшу електронегативність, ніж Сульфур, тому водневі зв'язки, що виникають між молекулами води, є більш міцними порівняно з водневими зв'язками, що виникають між молекулами сірководню. Розрив водневих зв'язків між молекулами води, необхідний для переходу води в газоподібний стан, потребує значних витрат енергії. Тому вода має більш високу температуру кипіння, ніж сірководень, і за кімнатної температури залишається рідиною на відміну від газоподібного сірководню.

## 4.8 ВИСНОВКИ

Під хімічним зв'язком розуміють різні види взаємодії частинок, яка забезпечує стійке існування двох- чи багатоатомних систем: молекул, йонів, кристалічних речовин.

Будь-який хімічний зв'язок має електричну природу, оскільки утворюється внаслідок взаємодії між позитивно зарядженими ядрами і негативно зарядженими електронами, а також електронів один із одним.

У результаті утворення хімічного зв'язку відбувається зменшення загальної енергії системи порівняно з сумою енергій ізолюваних атомів, з яких ця система утворилася. При цьому електронна густина в області хімічного зв'язку розподіляється таким чином, що досягається максимальний енергетичний вигравш. Перерозподіл електронної густини є відмінним від того, яким він міг би бути при простому накладенні густин хімічно несполучених атомів, зближених на відстань довжини зв'язку.

Залежно від характеру розподілу електронної густини розрізняють три основні типи зв'язку: ковалентний, йонний, металічний. Окремо розглядають водневий зв'язок, який виникає за особливим механізмом. Кожний тип хімічного зв'язку характеризується сукупністю специфічних ознак і впливає на міцність, реакційну здатність та інші властивості сполук.

## 4.9 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК»

### 4.9.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Вкажіть назву хімічного зв'язку, утвореного за рахунок усупільнення електронної пари двома атомами. а) йонний; б) ковалентний; в) металічний; г) водневий.	б) ковалентний
2.	Вкажіть вид ковалентного зв'язку, утвореного атомами одного хімічного елементу. а) донорно-акцепторний; б) полярний зв'язок; в) дельта-зв'язок; г) неполярний зв'язок.	г) неполярний зв'язок
3.	Вкажіть вид ковалентного зв'язку, утвореного атомами елементів, які відрізняються за своєю електронегативністю а) донорно-акцепторний; б) полярний; в) дельта-зв'язок; г) неполярний.	б) полярний зв'язок
4.	Вкажіть характеристику, що визначається кількістю неспарених електронів в атомі, який перебуває в основному або в збудженому стані а) стехіометрична валентність; б) гібридизація; в) полярність; г) ковалентність.	г) ковалентність
5.	Вкажіть орбіталі, на яких містяться валентні електрони атома Мангана Mn. а) 4s, 3d; б) 4s, 3p; в) 3p, 3d; г) 4s, 4p.	а) 4s, 3d
6.	Вкажіть, яку кількість неспарених електронів містить атом Титану в основному стані. а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.	б) 2
7.	Вкажіть причину з якої елемент VIA-підгрупи Оксиген не виявляє вищу валентність, що дорівнює номеру групи. а) велике значення спорідненості до електрону; б) заряд ядра атома; в) неможливість збільшення кількості неспарених електронів за рахунок за рахунок переходу у збуджений стан; г) положення елемента у шкалі електронегативності.	В) неможливість збільшення кількості неспарених електронів за рахунок за рахунок переходу у збуджений стан
8.	Вкажіть, чому у атоми елемента Сульфуру у своїх сполуках виявляють змінну парну валентність. а) атом Сульфуру в основному стані має парну кількість неспарених електронів; б) на зовнішньому енергетичному рівні атома S є незаповнений d-підрівень; в) положення Сульфуру у періодичній таблиці елементів; г) Сульфур є активним неметалом.	а) атом Сульфуру в основному стані має парну кількість неспарених електронів
9.	Вкажіть назву зв'язку, утвореного за рахунок усупільнених електронів, які вільно пересуваються між вузлами, кристалічної ґратки. а) ковалентний; б) йонний; в) водневий; г) металічний.	г) металічний

10.	<p>Вкажіть, чому йонний зв'язок є не напрямленим.</p> <p>а) зв'язок утворений при перекриванні негібридних орбіталей;</p> <p>б) зв'язок утворений при перекриванні гібридних орбіталей;</p> <p>в) електричне поле йону має сферичну симетрію, тому взаємодія між йонами відбувається в усіх напрямках;</p> <p>г) спільна електронна пара розміщується на однаковій відстані від ядер атомів.</p>	<p>в) електричне поле йону має сферичну симетрію, тому взаємодія між йонами відбувається в усіх напрямках</p>
11.	<p>Вкажіть характерну особливість сполук з йонною кристалічною ґраткою</p> <p>а) висока температура плавлення, відсутність електропровідності у твердому стані;</p> <p>б) висока температура плавлення, міцність, відсутність електропровідності у розчиненому стані;</p> <p>в) висока температура плавлення, електропровідність;</p> <p>г) висока температура плавлення, ковкість, висока електропровідність, пластичність.</p>	<p>а) висока температура плавлення, відсутність електропровідності у твердому стані</p>
12.	<p>Виберіть формулу сполуки, яка має ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом.</p> <p>а) KCl; б) NH<sub>4</sub>Cl; в) CCl<sub>4</sub>; г) CO<sub>2</sub>.</p>	<p>б) NH<sub>4</sub>Cl</p>
13.	<p>Вкажіть атоми елементів, які є акцепторами електронної пари при утворенні ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом у йонах: AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>?</p> <p>а) Al, B, N; б) Cl, F, H; в) Al, B, H; г) Cl, B, N.</p>	<p>а) Al, B, N</p>
14.	<p>Вкажіть, які орбіталі можуть приймати участь у гібридизації:</p> <p>а) 2s і 3d; б) 3p і 4p; в) 3d і 4s; г) 3s і 4s?</p>	<p>в) 3d і 4s</p>
15.	<p>Вкажіть формулу сполуки, у якій центральний атом знаходиться в sp<sup>3</sup>-гібридизованому стані:</p> <p>а) CO<sub>2</sub>; б) CCl<sub>4</sub>; в) AlCl<sub>3</sub>; г) BeCl<sub>2</sub>.</p>	<p>б) CCl<sub>4</sub></p>
16.	<p>Вкажіть, чим пояснюється наявність чотирьох еквівалентних зв'язків C–H у молекулі CH<sub>4</sub>.</p> <p>а) взаємним відштовхуванням чотирьох електронних пар;</p> <p>б) sp<sup>3</sup>-гібридним станом атому C в CH<sub>4</sub>;</p> <p>в) чотирьох валентним станом атому C в CH<sub>4</sub>;</p> <p>г) наявністю в атома C двох s- і двох p-валентних електронів.</p>	<p>б) sp<sup>3</sup>-гібридним станом атому C в CH<sub>4</sub></p>
17.	<p>Вкажіть геометричну форму йону PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, якщо валентні орбіталі атома Фосфору в цьому іоні знаходяться в sp<sup>3</sup>-гібридному стані.</p> <p>а) лінійна; б) плоска трикутна;</p> <p>в) тетраедрична; г) октаедрична.</p>	<p>в) тетраедрична</p>
18.	<p>Вкажіть назву властивості ковалентного зв'язку, яка характеризує неможливість утворення понад чотирьох ковалентних зв'язків для атома елемента Карбону.</p> <p>а) полярність; б) напрямленість; в) довжина; г) насиченість.</p>	<p>г) насиченість</p>
19.	<p>Вкажіть ряд, у якому галогеноводні розміщені у послідовності зменшення довжини зв'язку в молекулах.</p> <p>а) HI, HBr, HCl, HF; б) HF, HCl, HBr, HI;</p> <p>в) HCl, HF, HBr, HI; г) HI, HF, HCl, HBr.</p>	<p>а) HI, HBr, HCl, HF</p>

20.	Вкажіть визначення довжини зв'язку? а) сума двох радіусів сполучених атомів; б) розмір молекули; в) меж'ядерна відстань між хімічно сполученими атомами; г) довжина молекули, поділена на кількість атомів, які утворюють зв'язок.	в) меж'ядерна відстань між хімічно сполученими атомами
21.	Вкажіть назву виду ковалентного зв'язку, при якому максимальна електронна густина спільної електронної пари розміщується на вісі зв'язку. а) $\sigma$ (сигма); б) $\delta$ (дельта); в) $\pi$ (пі); г) $\tau$ (тау).	а) $\sigma$ (сигма)
22.	Вкажіть назву виду ковалентного зв'язку, при якому максимальна електронна густина спільної електронної пари розміщується по обидва боки від вісі зв'язку (бічне перекривання). а) $\sigma$ (сигма); б) $\delta$ (дельта); в) $\pi$ (пі); г) $\tau$ (тау).	в) $\pi$ (пі)
23.	Вкажіть формулу сполуки, молекула містить потрійний зв'язок. а) $O_2$ ; б) $CO_2$ ; в) $N_2$ ; г) $H_2O$ .	в) $N_2$
24.	Вкажіть формулу сполуки у якій найбільше виражена полярність ковалентного зв'язку. а) $H_2S$ ; б) $Cl_2$ ; в) $PH_3$ ; г) $HCl$ .	г) $HCl$
25.	Вкажіть формулу сполуки з неполярною молекулою, у якій всі зв'язки полярні. а) $H_2O$ ; б) $CCl_4$ ; в) $NH_3$ ; г) $HCl$ .	б) $CCl_4$
26.	Виберіть формулу сполуки, молекула якої є полярною. а) $CO_2$ ; б) $CCl_4$ ; в) $Cl_2$ ; г) $H_2S$ .	г) $H_2S$
27.	Вкажіть одиницю вимірювання дипольного моменту. а) Дж; б) Дж/моль; в) Кл·м; г) эВ.	в) Кл·м
28.	Вкажіть хімічний елемент, атоми якого здатні виявляти ковалентність VII. а) F; б) Cl; в) S; г) Se.	б) Cl
29.	Виберіть тип хімічного зв'язку, який мають сполуки з атомною кристалічною ґраткою. а) ковалентний; б) йонний; в) металічний; г) водневий.	а) ковалентний
30.	Вкажіть назву характеристики ковалентного зв'язку, що визначається як <i>здатність атомів утворювати обмежену кількість зв'язків</i> . а) енергія зв'язку; б) насиченість; в) напрямленість; г) кратність.	б) насиченість
31.	Вкажіть назву механізму за яким здійснюється ковалентний зв'язок при утворенні йону амонію $NH_4^+$ з $NH_3$ та $H^+$ . а) донорно-акцепторний; б) обмінний; в) ймовірнісний; г) умовний.	а) донорно-акцепторний
32.	Вкажіть назву полярних молекул, у яких не співпадають центри тяжіння позитивних і негативних зарядів. а) асоціат; б) йон; в) радикал; г) диполь.	г) диполь



33.	Вкажіть назву хімічного зв'язку у сполуках: NaF, KCl, CaCl <sub>2</sub> . а) ковалентний полярний; б) йонний; в) ковалентний неполярний; г) металічний.	б) йонний
34.	Вкажіть тип зв'язку у сполуках: PCl <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S. а) ковалентний полярний; б) йонний; в) ковалентний неполярний; г) металічний.	а) ковалентний полярний
35.	Вкажіть спільну властивість металічного та йонного зв'язків. а) вільний рух усупільнених електронів в кристалі; б) ненапрявленість; в) наявність усупільнених електронів; г) усупільнені електрони належать одній парі атомів.	б) ненапрявленість
36.	Вкажіть назву хімічного зв'язку, який сприяє утворенню молекулярних асоціатів – димерів, тримерів и т.п.? а) ковалентний; б) йонний; в) водневий; г) металічний.	в) водневий
37.	Вкажіть формулу сполуки, між молекулами якої можливе утворення водневого зв'язку. а) PH <sub>3</sub> ; б) CH <sub>4</sub> ; в) H <sub>2</sub> O; г) CaH <sub>2</sub> .	в) H <sub>2</sub> O
38.	Назвіть зв'язок, існування якого зумовлює аномально високу температуру кипіння води? а) металічний; б) водневий; в) йонний; г) ковалентний.	б) водневий
39.	Назвіть частинку, яка утворюється внаслідок приєднання електрона до нейтрального атома. а) аніон; б) катіон; в) збужений атом; г) радикал.	а) аніон
40.	Виберіть процес, що відбувається при утворенні йонного зв'язку. а) перерозподіл електронної густини між атомами; б) передача валентного електрона від одного атома до іншого; в) часткове зміщення електронної густини від одного атома до іншого; г) передача неподіленої електронної пари від одного атома до іншого.	б) передача валентного електрона від одного атома до іншого
41.	Виберіть процес що відбувається при утворенні металічного зв'язку. а) утворення спільної електронної пари; б) надання вільної орбіталі одного атома для неподіленої електронної пари іншого; в) електростатичне притягання протилежно заряджених частинок; г) усупільнення валентних електронів, які вільно пересуваються по кристалу.	г) усупільнення валентних електронів, які вільно пересуваються по кристалу
42.	Вкажіть, як називається здатність ковалентного зв'язку змінювати свою полярність під впливом зовнішнього електричного поля. а) поляризованість; б) поляризувальна здатність; в) поляризація; г) полярність	а) поляризованість

43.	Вкажіть, чим пояснюється відхилення валентного кута від тетраедричного в молекулах $\text{NH}_3$ і $\text{H}_2\text{O}$ . а) довжиною зв'язку; б) типом гібридизації; в) наявністю неподілених електронних пар на гібридних орбіталах; г) величиною дипольного моменту зв'язку.	в) наявністю неподілених електронних пар на гібридних орбіталах
44.	Виберіть сполуку з іонним типом зв'язку. а) $\text{CCl}_4(\text{ж})$ ; б) $\text{SiO}_2(\text{тв})$ ; в) $\text{KCl}(\text{тв})$ ; г) $\text{NH}_3(\text{г})$ .	в) $\text{KCl}(\text{тв})$
45.	Виберіть сполуку з іонним типом зв'язку. а) $\text{PCl}_3$ ; б) $\text{SO}_2$ ; в) $\text{HCl}$ ; г) $\text{NaI}$ .	г) $\text{NaI}$
46.	Вкажіть пару атомів, які виявляють найбільшу схильність до утворення йонного зв'язку. а) $\text{Cs}$ і $\text{F}$ ; б) $\text{Cu}$ і $\text{F}$ ; в) $\text{C}$ і $\text{N}$ ; г) $\text{Li}$ і $\text{Ca}$ .	а) $\text{Cs}$ і $\text{F}$
47.	Вкажіть причину ненапрямлених і ненасичених іонного зв'язку. а) сполуки з іонним зв'язком мають високі температури кипіння і плавлення; б) електричне поле йону має сферичну симетрію; в) протилежно заряджені йони взаємно впливають один на одного; г) кожний йон здатен надавати деформуючу дію на електронну оболонку інших йонів.	б) електричне поле йону має сферичну симетрію
48.	Вкажіть, чому металічний зв'язок є багатоцентровим і багато електронним. а) у металах валентні електрони розподілені рівномірно і є спільними для усіх центрів; б) металічний зв'язок має спільні ознаки і відмінності з ковалентним та йонним типами зв'язків; в) в утворенні металічного зв'язку приймають участь усі йони та атоми металу, що розміщені у вузлах кристалічної ґратки, і всі усупільнені валентні електрони; г) особливості металічного зв'язку обумовлюють хімічні та фізичні властивості металів.	в) в утворенні металічного зв'язку приймають участь усі йони та атоми металу, що розміщені у вузлах кристалічної ґратки, і всі усупільнені валентні електрони;
49.	Вкажіть назву зв'язку, утвореного за рахунок електростатичної взаємодії між протонізованим атомом $\text{H}$ однієї молекули і атомом електронегативного елемента іншої молекули. а) ковалентний; б) йонний; в) металічний; г) водневий.	г) водневий
50.	Вкажіть, як змінюються температури кипіння у ряді однотипних сполук: $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{Se}$ , $\text{H}_2\text{Te}$ ? а) поступово зростають; б) поступово знижуються; в) спочатку різко знижуються, а потім зростають; г) практично не змінюються.	в) спочатку різко знижуються, а потім зростають

#### 4.9.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильні відповіді
1.	Вкажіть, які типи хімічного зв'язку є у сполуках: $\text{CO}_2$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ . а) ковалентний полярний; б) йонний; в) ковалентний неполярний; г) водневий.	а) ковалентний полярний; в) ковалентний неполярний
2.	Вкажіть, які типи хімічного зв'язку є у сполуках: $\text{BaF}_2$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? а) ковалентний полярний; б) йонний; в) водневий; г) металічний.	а) ковалентний полярний; б) йонний
3.	Вкажіть, за рахунок чого може відбукватися утворення ковалентного зв'язку. а) за рахунок неподіленої електронної пари одного и вакантної орбіталі іншого; б) при взаємодії атомних ядер; в) за рахунок спільних електронних пар; г) при взаємодії спарених електронів.	а) за рахунок неподіленої електронної пари одного и вакантної орбіталі іншого; в) за рахунок спільних електронних пар
4.	Вкажіть формули речовин, що містять кратний зв'язок. а) $\text{H}_2$ ; б) $\text{Cl}_2$ ; в) $\text{N}_2$ ; г) $\text{CO}_2$ .	в) $\text{N}_2$ ; г) $\text{CO}_2$
5.	Вкажіть формули речовин, що містять ковалентний неполярний зв'язок. а) $\text{N}_2\text{O}$ ; б) $\text{HCl}$ ; в) $\text{O}_2$ ; г) $\text{H}_2$ .	в) $\text{O}_2$ ; г) $\text{H}_2$
6.	Вкажіть формули речовин, що містять ковалентний полярний зв'язок. а) $\text{H}_2\text{S}$ ; б) $\text{HBr}$ ; в) $\text{O}_3$ ; г) $\text{Cl}_2$ .	а) $\text{H}_2\text{S}$ ; б) $\text{HBr}$
7.	Вкажіть орбіталі, на яких можуть міститися валентні електрони атома Сульфуру в основному або збудженому стані. а) 3s; б) 3p; в) 3d; г) 2p.	а) 3s; б) 3p; в) 3d
8.	Вкажіть формулу сполуки, у якій центральний атом знаходиться у стані $sp^2$ -гібридизації? а) $\text{NH}_3$ ; б) $\text{AlCl}_3$ ; в) $\text{BF}_3$ ; г) $\text{NaCl}$ .	б) $\text{AlCl}_3$ ; в) $\text{BF}_3$
9.	Вкажіть формули сполук, молекули яких мають найбільшу кратність зв'язку. а) $\text{O}_2$ ; б) $\text{CO}$ ; в) $\text{CH}_4$ ; г) $\text{N}_2$ .	б) $\text{CO}$ ; г) $\text{N}_2$
10.	Вкажіть, які види ковалентного зв'язку утворюються між атомами у молекулі етилену $\text{C}_2\text{H}_4$ . а) сигма-зв'язок; б) пи-зв'язок; в) дельта-зв'язок; г) тау-зв'язок.	а) сигма-зв'язок; б) пи-зв'язок
11.	Вкажіть, які типи хімічного зв'язку є у сполуці $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . а) ковалентний полярний; б) йонний; в) металічний; г) водневий.	а) ковалентний полярний; б) йонний

12.	Виберіть правильне твердження стосовно йонного зв'язку. а) зв'язок характеризується ненапрямленистю и ненасиченістю; б) зв'язок утворюється за рахунок спільної електронної пари; в) спільна електронна пара частково зміщена до одного з атомів; г) зв'язок утворюється між різнойменно зарядженими йонами.	а) зв'язок характеризується ненапрямленистю и ненасиченістю;; г) зв'язок утворюється між різнойменно зарядженими йонами
13.	Виберіть правильне твердження стосовно йонного зв'язку. а) елементи мають однакову електронегативність; б) атоми елементів істотно відрізняються за величиною електронегативності; в) здійснюється між лужними металами і галогенами; г) здійснюється між атомами неметала і Оксигену.	б) атоми елементів істотно відрізняються за величиною електронегативності; в) здійснюється між лужними металами і галогенами;
14.	Вкажіть тип хімічного зв'язку, який є ненапрямленим а) ковалентний; б) йонний; в) металічний; г) водневий.	б) йонний; в) металічний
15.	Вкажіть сполуки, що мають центральний атом у стані $sp$ -гібридизації. а) $CH\equiv CH$ ; б) $CH_2=CH_2$ ; в) $N_2$ ; г) $CO_2$ .	а) $CH\equiv CH$ ; г) $CO_2$
16.	Вкажіть сполуки, що мають центральний атом у стані $sp^3$ -гібридизації. а) $AlCl_3$ ; б) $CCl_4$ ; в) $BeF_2$ ; г) $H_2O$ .	б) $CCl_4$ ; г) $H_2O$
17.	Вкажіть формули сполук з неполярним молекулами, між атомами яких усі зв'язки є полярними. а) $CO_2$ ; б) $CH_4$ ; в) $NH_3$ ; г) $HCl$ .	а) $CO_2$ ; б) $CH_4$

#### 4.9.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ

I. Встановіть відповідність між графічним зображенням ковалентного зв'язку у загальному вигляді и прикладом конкретної сполуки.

Шифр	Загальна графічна формула	Номер відповіді	Приклад сполуки	Правильна відповідь
А	$A-A$	1	$HCl$	А – 4
Б	$A=A$	2	$C_2H_4$	Б – 2
В	$A\equiv A$	3	$N_2$	В – 3
Г	$A-B$	4	$H_2$	Г – 1

2. Встановіть відповідність між терміном, що позначає властивість ковалентного зв'язку та його визначенням.

Шифр	Властивість ковалентного зв'язку	Номер відповіді	Визначення	Правильна відповідь
А	Напрямленисть	1	Здатність атомів утворювати обмежену кількість спільних електронних пар	А – 4
Б	Насиченість	2	Утворення певної кількості спільних електронних пар між атомами	Б – 1
В	Кратність	3	Зміщення електронної густини зв'язку у бік одного з атомів	В – 2
Г	Полярність	4	Просторове розміщення електронної густини зв'язку, зумовлене характером валентних орбіталей	Г – 3

3. Встановіть відповідність між типом ковалентного зв'язку та його характеристиками.

Шифр	Тип ковалентного зв'язку	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	Полярний	1	Область електронної густини зв'язку знаходиться на однаковій відстані від ядер обох атомів	А – 4
Б	Неполярний	2	Області електронної густини зв'язку знаходяться по обидва боки від вісі зв'язку (бічне перекривання орбіталей)	Б – 1
В	Сигма-зв'язок	3	Область електронної густини зв'язку знаходиться на вісі зв'язку між ядрами атомів	В – 3
Г	Пі-зв'язок	4	Область електронної густини зв'язку зміщена у бік атома більш електронегативного елемента	Г – 2

4. Встановіть відповідність між формулою сполуки і твердженням.

Шифр	Формула	Номер відповіді	Твердження	Правильна відповідь
А	CO <sub>2</sub>	1	У молекулі є тільки неполярний сигма-зв'язок	А – 3
Б	H <sub>2</sub>	2	У молекулі є тільки полярні сигма-зв'язки	Б – 1
В	NH <sub>3</sub>	3	У молекулі є полярні сигма-зв'язки і пі-зв'язки	В – 2
Г	N <sub>2</sub>	4	У молекулі є неполярний сигма-зв'язок і пі-зв'язки	Г – 4

5. Встановіть відповідність між формулою сполуки і твердженням.

Шифр	Формула	Номер відповіді	Твердження	Правильна відповідь
А	Cl <sub>2</sub>	1	Молекула полярна, кратні зв'язки відсутні	А – 3
Б	H <sub>2</sub> O	2	У молекулі є п'ять сигма- и один пі-зв'язок	Б – 1
В	N <sub>2</sub>	3	Молекула неполярна, кратні зв'язки відсутні	В – 4
Г	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4	Молекула неполярна, містить один потрійний зв'язок	Г – 2

6. Встановіть відповідність між формою молекули і типом гібридизації центрального атома.

Шифр	Форма молекули	Номер відповіді	Тип гібридизації	Правильна відповідь
А	Тетраедрична	1	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	А – 2
Б	Лінійна	2	sp <sup>3</sup>	Б – 3
В	Трикутна	3	sp	В – 4
Г	Октаедрична	4	sp <sup>2</sup>	Г – 1

7. Встановіть відповідність між формулою сполуки і типом хімічного зв'язку.

Шифр формули	Формула	Номер відповіді	Тип хімічного зв'язку	Правильна відповідь
А	H <sub>2</sub>	1	Йонний	А – 3
Б	NaF	2	Ковалентний полярний	Б – 1
В	H <sub>2</sub> O	3	Ковалентний неполярний	В – 2
Г	Al	4	Металічний	Г – 4

8. Встановіть відповідність між типом хімічного зв'язку та його характеристикою.

Шифр типа	Тип хімічного зв'язку	Номер відповіді	Характеристика хімічного зв'язку	Правильна відповідь
А	Ковалентний	1	Зв'язок, утворений протонізованим атомом Н и атомом елемента зі значною електронегативністю	А – 2
Б	Металічний	2	Зв'язок, утворений за рахунок спільних електронних пар	Б – 4
В	Йонний	3	Зв'язок, утворений за рахунок електростатичної взаємодії між різнойменно зарядженими частинками	В – 3
Г	Водневий	4	Зв'язок між позитивно зарядженими йонами, що містяться у вузлах кристалічної ґратки, і сукупністю усупільнених електронів	Г – 1

9. Встановіть відповідність між властивістю йонного зв'язку та його характеристикою.

Шифр	Властивість	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	Ненапрявленість	1	Здатність йонів взаємодіяти з довільною кількістю йонів протилежного знаку	А – 3
Б	Ненасиченість	2	Здатність йону до деформації електронної оболонки під впливом зовнішнього електричного поля	Б – 1
В	Поляризація йону	3	Здатність йона взаємодіяти з іонами протилежного знаку у будь-якому напрямі	В – 4
Г	Поляризованість	4	Деформація електронної оболонки йону під впливом електричного поля іншого йону	Г – 2

10. Встановіть відповідність між назвою речовини та типом кристалічної ґратки.

Шифр	Назва речовини	Номер відповіді	Тип кристалічної ґратки	Правильна відповідь
А	Алмаз	1	Молекулярна	А – 2
Б	Рубідій бромід	2	Атомна	Б – 4
В	Лід	3	Металічна	В – 1
Г	Цинк	4	Йонна	Г – 3

11. Встановіть відповідність між типом кристалічної ґратки і властивостями речовин у твердому агрегатному стані.

Шифр	Тип кристалічної ґратки	Номер відповіді	Властивості речовин	Правильна відповідь
А	Молекулярна	1	Невисока температура плавлення, схильність до сублимації, крихкість, відсутність електропровідності	А – 1
Б	Атомна	2	Висока температура плавлення, крихкість, електрична провідність в розплавленому стані	Б – 3
В	Металічна	3	Висока температура плавлення, твердість, міцність	В – 4
Г	Йонна	4	Висока електропровідність, ковкість, пластичність	Г – 2



12. Встановіть відповідність між формулою речовини і твердженням.

Шифр	Формула речовина	Номер відповіді	Твердження	Правильна відповідь
А	CO <sub>2</sub>	1	У вузлах кристалічної ґратки знаходяться йони, а зв'язок здійснюється за рахунок «електронного газу»	А – 3
Б	HF	2	Для речовини характерна наявність ковалентного и водневого зв'язків	Б – 2
В	NaCl	3	У молекулі є сигма- і пі-зв'язки	В – 4
Г	Sr	4	У вузлах кристалічної ґратки розміщені негативно і позитивно заряджені йони	Г – 1

13. Встановіть відповідність між формулою сполуки і типом хімічного зв'язку.

Шифр	Формула сполуки	Номер відповіді	Тип хімічного зв'язку	Правильна відповідь
А	H <sub>2</sub> S	1	Йонний	А – 2
Б	CsI	2	Ковалентний полярний	Б – 1
В	O <sub>2</sub>	3	Ковалентний неполярний	В – 3
Г	Pb	4	Металічний	Г – 4

14. Встановіть відповідність між формулою сполуки и типом гібридизації орбіталей центрального атома у молекулі.

Шифр	Формула	Номер відповіді	Тип гібридизації	Правильна відповідь
А	BF <sub>3</sub>	1	sp <sup>2</sup>	А – 1
Б	NH <sub>3</sub>	2	sp	Б – 3
В	MgCl <sub>2</sub>	3	sp <sup>3</sup>	В – 2
Г	NaCl	4	Гібридизації немає	Г – 4

15. Встановіть відповідність між формулою сполуки и напрямком зміщення електронної густини зв'язку у молекулі.

Шифр	Формула сполуки	Номер відповіді	Напрямок зміщення електронної густини зв'язку	Правильна відповідь
А	OF <sub>2</sub>	1	зміщена у бік атома Флуору	А – 1
Б	HBr	2	зміщена у бік атома Оксигену	Б – 3
В	BrCl	3	зміщена у бік атома Броду	В – 4
Г	H <sub>2</sub> O	4	зміщена у бік атома Хлору	Г – 2

#### 4.9.4 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ

У завданнях розташуйте певні дії ( поняття, формули, характеристики) у правильній послідовності і оберіть відповідь, у якій наведена ця послідовність.

№	Завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Виберіть ряд, у якому символи хімічних елементів розміщені за зростанням електронегативності а) S, C, H, O; б) O, S, C, H; в) H, C, S, O; г) S, C, H, O.	в) H, C, S, O
2.	Виберіть ряд, у якому формули сполук розміщені у послідовності зменшення валентного кута. а) H <sub>2</sub> O, BeCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, BF <sub>3</sub> ; б) BeCl <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S; в) H <sub>2</sub> S, BeCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, BF <sub>3</sub> ; г) BeCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, BF <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S.	б) BeCl <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S
3.	Виберіть ряд, в якому сполуки розміщені згідно до типу гібридизації центрального атома у такій послідовності: sp <sup>2</sup> → sp <sup>3</sup> → sp → sp <sup>3</sup> . а) BF <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O; б) NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, BF <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> ; в) H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> ; г) CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, BF <sub>3</sub> .	а) BF <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
4.	Виберіть ряд, у якому формули сполук розміщені у послідовності зменшення довжини зв'язку. а) HBr, HF, HI, HCl; б) HI, HCl, HF, HBr; в) HI, HBr, HCl, HF; г) HCl, HF, HI, HBr.	в) HI, HBr, HCl, HF
5.	Виберіть ряд, у якому формули сполук розміщені за зростанням полярності зв'язку. а) H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> Te, H <sub>2</sub> O; б) H <sub>2</sub> Te, H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O; в) H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> Te; г) H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> Te.	б) H <sub>2</sub> Te, H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O
6.	Виберіть ряд, у якому формули сполук розміщені за зростанням кількості σ-зв'язків у молекулі. а) CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; б) O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; в) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; г) O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .	г) O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
7.	Виберіть ряд, в якому формули сполук розміщені згідно до типу зв'язку у такій послідовності: ковалентний полярна → ковалентний неполярна → йонний → ковалентний неполярна. а) H <sub>2</sub> S, SiC, CsBr, Cl <sub>2</sub> ; б) CsBr, H <sub>2</sub> S, Cl <sub>2</sub> , SiC; в) SiC, CsBr, H <sub>2</sub> S, Cl <sub>2</sub> ; г) SiC, Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CsBr.	а) H <sub>2</sub> S, SiC, CsBr, Cl <sub>2</sub>

## РОЗДІЛ 5 БУДОВА РЕЧОВИН

- 1 Агрегатні стани речовин
- 2 Газоподібний стан
- 3 Рідкий стан
- 4 Будова і властивості твердих речовин
  - 4.1 Аморфний і кристалічний стани
  - 4.2 Кристалічні ґратки
  - 4.3 Будова реального кристалу
  - 4.4 Основи зонної теорії
  - 4.5 Типи твердих тіл
- 5 Висновки
- 6 Тестовий контроль з теми «Будова речовин»

### 5.1 АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИН

У повсякденній практиці доводиться мати справу не окремо з індивідуальними атомами, молекулами та йонами, а з *реальними речовинами* – сукупністю великої кількості частинок. Залежно від характеру їх взаємодії розрізняють чотири види агрегатного стану: твердий, рідкий, газоподібний і плазмовий. Речовина може перетворюватися з одного агрегатного стану на інший внаслідок відповідного фазового переходу (рис. 5.1).

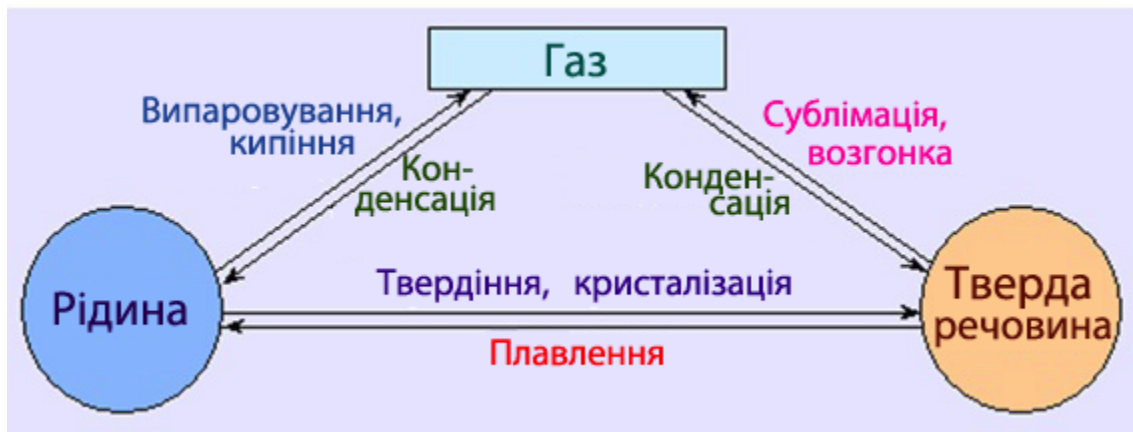


Рисунок 5.1 – Фазові переходи між агрегатними станами

Перебування речовини у тому чи іншому агрегатному стані зумовлюється силами, що діють між частинками, відстанню між ними і особливостями їх руху. Кожний агрегатний стан характеризується сукупністю певних властивостей (табл. 5.1).

Відповідно до ступеня впорядкованості у системі для кожного агрегатного стану характерне власне співвідношення між кінетичною і потенціальною енергіями частинок. У твердих тілах потенціальна енергія переважає над кінетичною, тому частинки займають певні положення і лише коливаються навколо них. Для газів спостерігається обернене співвідношення між

потенціальною і кінетичною енергіями, внаслідок чого молекули газу завжди хаотично рухаються, а сили зчеплення між ними майже відсутні, тому газ займає увесь об'єм. У випадку рідин кінетична і потенціальна енергії частинок приблизно однакові, між частинками діє нежорсткий зв'язок, тому рідинам притаманні текучість і постійний за даної температури об'єм.

Таблиця 5.1 – Властивості речовин залежно від агрегатного стану

<b>Стан</b>	<b>Властивість</b>
<b>Газоподібний</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Здатність займати весь об'єм і приймати форму посудини;</li> <li>2. Стискуваність;</li> <li>3. Швидка дифузія внаслідок хаотичного руху молекул;</li> <li>4. Значне перевищення кінетичної енергії частинок над потенціальною, <math>E_{\text{кінетич.}} &gt; E_{\text{потенц.}}</math></li> </ol>
<b>Рідкий</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Здатність приймати форму тієї частини посудини, яку займає речовина;</li> <li>2. Неможливість розширюватися до заповнення всієї посудини;</li> <li>3. Невелика стискуваність;</li> <li>4. Повільна дифузія;</li> <li>5. Текучість;</li> <li>6. Сумірність потенціальної та кінетичної енергії частинок, <math>E_{\text{кінетич.}} = E_{\text{потенц.}}</math></li> </ol>
<b>Твердий</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Здатність зберігати власні форму і об'єм;</li> <li>2. Дуже незначна стискуваність (під великим тиском);</li> <li>3. Надзвичайно повільна дифузія за рахунок коливального руху частинок;</li> <li>4. Відсутність текучості;</li> <li>5. Значне перевищення потенціальної енергії частинок над кінетичною, <math>E_{\text{кінетич.}} &lt; E_{\text{потенц.}}</math></li> </ol>

Коли частинки речовини утворюють правильну геометричну структуру, а енергія зв'язків між ними більша за енергію теплових коливань, що запобігає руйнуванню сформованої структури, тоді речовина перебуває у *твердому стані*. Але, починаючи з деякої температури, енергія теплових коливань перевищує енергію зв'язків. При цьому частинки, хоч і залишаються в контакт, переміщуються одна відносно одної. У результаті геометрична структура порушується і речовина переходить у *рідкий стан*. Коли теплові коливання настільки зростають, що між частинками практично втрачається зв'язок, речовина набуває *газоподібного стану*. В «ідеальному» газі частинки вільно переміщуються у всіх напрямках. Отже, *при підвищенні температури речовина переходить з упорядкованого стану (твердий) у невпорядкований стан (газоподібний); рідкий стан є проміжним за впорядкованістю частинок.*

Четвертим агрегатним станом називають *плазму* – газ, що складається із суміші нейтральних та йонізованих частинок і електронів. Плазма утворюється при надвисоких температурах ( $10^5$ - $10^7$ °C) за рахунок значної енергії зіткнення частинок, невпорядкованість руху яких максимальна. Обов'язковою ознакою плазми, як і інших станів речовини, є її електронейтральність. Проте внаслідок невпорядкованості руху частинок, у плазмі можуть виникати окремі заряджені мікрозони, завдяки чому вона стає джерелом електромагнітного випромінювання. У такому стані речовина існує на Сонці, зірках, деяких інших космічних об'єктах, а також при термоядерних процесах.

Різні агрегатні стани визначаються, перш за все, температурою і тиском, тому для кількісної характеристики використовують наочну *фазову діаграму речовини*, що показує залежність агрегатного стану від тиску і температури (рис.5.2).

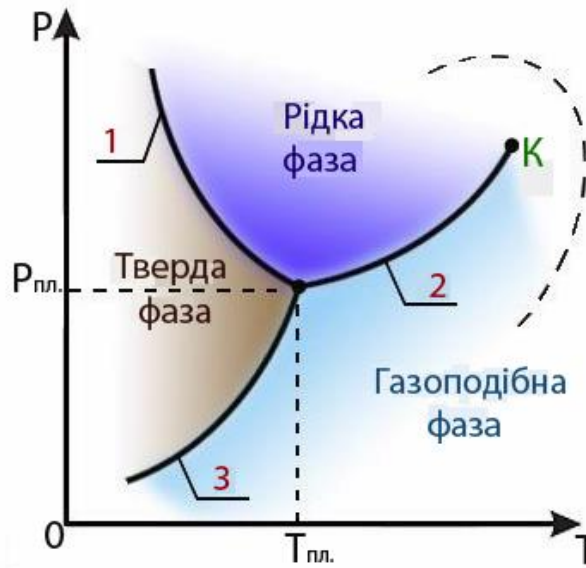


Рисунок 5.2 – Діаграма стану речовини

Діаграма складається із трьох областей, які відповідають кристалічному (кр), рідкому (р) і газоподібному (г) станам. Області розділяються кривими: 1 – плавлення–кристалізації, 2 – кипіння–конденсації, 3 – сублимації–десублимації. Координати перетину цих кривих називаються *потрійною точкою*, в якій за умов певного тиску  $P=P_0$  і певної температури  $T=T_0$  речовина може співіснувати у трьох агрегатних станах, причому рідкий і твердий стан мають однаковий тиск пари. Координати  $P_0$  і  $T_0$  – це єдині значення тиску і температури, за якими можуть одночасно співіснувати усі три фази.

Точці К на фазовій діаграмі стану відповідає температура  $T_K$ , яка називається *критичною температурою*; при цій температурі кінетична енергія частинок перебільшує енергію їх взаємодії і тому зникає межа поділу між рідкою та газовою фазами, а речовина існує в газоподібному стані за будь-яким тиском.

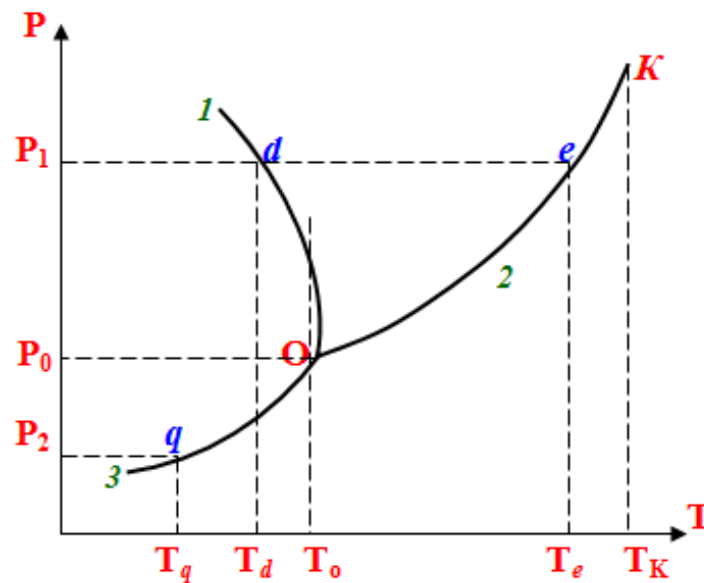


Рисунок 5.3 – Аналіз діаграми стану речовини

Із аналізу діаграми видно (рис.5.3), що при тиску, більшому, ніж у потрійній точці ( $P_0$ ), нагрівання твердої речовини закінчується його плавленням, наприклад, при  $P_1$  плавлення відбувається в точці  $d$ . Подальше підвищення температури від  $T_d$  до  $T_e$  приводить до кипіння речовини за даним тиском  $P_1$ . При тиску  $P_2$ , меншому, ніж  $P_0$ , нагрівання речовини приводить до переходу речовини безпосередньо із кристалічного до газоподібного стану (у точці  $q$ ), тобто до сублімації. Для більшості речовин  $P_0 < P_{\text{насич.парі}}$ . Лише для декількох речовин  $P_0 > P_{\text{насич.парі}}$  і при нагріванні кристалів відбувається їхня сублімація. Прикладами таких речовин може бути йод або «сухий лід» – твердий  $\text{CO}_2$ .

## 5.2 ГАЗОПОДІБНИЙ СТАН

За нормальних умов газоподібний стан реалізується, як для простих речовин, молекули яких складаються з одного (He, Ne, Ar) або з декількох неважких атомів ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), так і для складних речовин ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ).

Оскільки кінетична енергія частинок газу переважає над їх потенціальною енергією, то молекули в газоподібному стані безперервно хаотично рухаються на великих відстанях одна від одної і сили взаємодії між ними, щоб утримувати їх поряд, дуже незначні. З цього випливає, що гази не мають власної форми і характеризуються малою густиною та високою здатністю до стиснення і до розширення. Тому газ постійно тисне на стінки посудини, в якій він знаходиться, однаково в усіх напрямках.

Для вивчення взаємозв'язку між найважливішими параметрами газу ( $P$ ,  $T$ ,  $v$ ,  $M$ ,  $m$ ) використовується найпростіша модель газоподібного стану речовини – *ідеальний газ*, яка базується на таких припущеннях:

взаємодією між частинками газу можна знехтувати;

самі частинки є матеріальними точками, що не мають власного розміру.

Найбільш загальним рівнянням моделі ідеального газу є *рівняння Менделєєва-Клапейрона* для одного моля:

$$P V = R T.$$

Поведінка *реального газу* відрізняється, по-перше, тим, що між його молекулами усе ж таки діють сили взаємного притягання, які деякою мірою стискають газ, тому його загальний тиск дорівнює  $P + a/V^2$ , де  $a/V^2$  – додатковий внутрішній тиск, зумовлений взаємним притяганням молекул. По-друге, молекули реального газу мають хоч і малий, але цілком певний об'єм  $b$ , тому дійсний об'єм усього газу у просторі становить  $V - b$ . При підстановці цих значень у рівняння Менделєєва-Клапейрона одержується *рівняння стану реального газу*, яке називається *рівнянням Ван-дер-Ваальса*:

$$(P + a/V^2) (V - b) = RT,$$

де  $a$  і  $b$  – емпіричні коефіцієнти, які мають свої значення для кожного реального газу. Встановлено, що значення коефіцієнту  $a$  є більшими для легкокорозріджених газів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), а значення коефіцієнту  $b$  тим більші, чим більші розміри молекул (наприклад, для газоподібних вуглеводнів).

Рівняння Ван-дер-Ваальса набагато точніше описує поведінку реального газу, ніж рівняння Менделєєва-Клапейрона, яке все ж таки завдяки наочному фізичному змісту широко

використовується у практичних розрахунках. Хоч ідеальний стан газу є граничним, уявним випадком, однак простота законів, що йому відповідають, можливість їх застосування для опису властивостей багатьох газів за умов низьких тисків і високих температур робить модель ідеального газу дуже зручною.

### 5.3 РІДКИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

За умов сталого тиску рідкий стан будь-якої речовини є термодинамічно стійким у певному інтервалі температур – це залежить від величини тиску і від природи рідини. Верхня температурна межа рідкого стану – температура кипіння, вище якої речовина за умов сталого тиску перебуває в газоподібному стані. Нижня межа стійкого стану існування рідини – температура кристалізації. Температури кипіння і кристалізації, що виміряні при тиску 101,3 кПа, називаються *нормальними*.

Нормальні рідини характеризуються *ізотропністю* – незалежністю властивостей від їхнього напрямку.

У формуванні поглядів на природу рідкого стану важливе значення має уявлення про *критичний стан*, що був відкритий Менделєєвим (1860 р.)

**Критичним** називається *рівноважний стан*, при якому рідина та її насичена пара мають однакові фізичні властивості і тому межа поділу між рідиною та її парою зникає.

У критичному стані значення як густин, так і питомих об'ємів рідини та її насиченої пари стають однаковими.

Рідкий стан речовини є проміжним між газоподібним і твердим. Деякі властивості наближають рідкий стан до твердого. Якщо для твердих речовин характерна жорстка впорядкованість частинок, яка поширюється на відстань до сотень тисяч міжатомних чи міжмолекулярних радіусів, то в рідкому стані спостерігається, як правило, не більше декількох десятків впорядкованих частинок. Пояснюється це тим, що впорядкованість між частинками в різних місцях рідкої речовини так само швидко виникає, як і знову «розмивається» тепловим коливанням частинок. Разом з тим загальна густина «пакування» частинок мало відрізняється від твердої речовини, тому густина рідин наближається до густини твердих тіл, а здатність до стиснення дуже мала (приблизно у 20000 разів менша, ніж у газів).

Структурний аналіз підтвердив, що в рідинах спостерігається *ближній порядок*, який означає, що число найближчих «сусідів» кожної молекули та їх взаємне розміщення приблизно однакові по всьому об'єму.

Відносно невелика кількість різних за складом частинок, сполучених силами міжмолекулярної взаємодії, називається *кластером*. Якщо всі частинки у рідині однакові, то такий кластер називається *асоціатом*. Саме у кластерах і асоціатах спостерігається ближній порядок.

Ступінь впорядкованості в різних рідинах відрізняється і залежить від температури. За низьких температур, незначно перевищуючих температуру плавлення, ступінь впорядкованості розміщення частинок дуже великий. Із зростанням температури він зменшується і у міру нагрівання властивості рідини все більше наближаються до властивостей газів, а після досягнення критичної температури різниця між рідким і газоподібним станом зникає.

Близькість рідкого стану до твердого підтверджується значеннями *стандартних ентальпій випаровування*  $\Delta H_{\text{випар}}^0$  і *плавлення*  $\Delta H_{\text{пл}}^0$  (величина  $\Delta H_{\text{випар}}^0$  показує кількість теплоти, що потрібна для перетворення 1 моль рідини в пару при 101,3кПа; така сама кількість теплоти витрачається на конденсацію 1 моль пари в рідину за тих же умов). Кількість теплоти, що



витрачається на перетворення 1 моль твердої речовини в рідину при 101,3 кПа, називається *стандартною ентальпією плавлення*; така сама кількість теплоти вивільнюється під час кристалізації 1 моль рідини за умов нормального тиску. Відомо, що  $\Delta H_{\text{випар}}^0 \ll \Delta H_{\text{пл}}^0$ , оскільки перехід з твердого стану у рідкий супроводжується меншим порушенням міжмолекулярного притягання, ніж перехід із рідкого у газоподібний стан.

Однак інші важливі властивості рідин більше нагадують властивості газів. Так, подібно до газів, рідини можуть текти – ця властивість називається *текучістю*. Вони можуть чинити опір течії, тобто їм притаманна *в'язкість*. На ці властивості впливають сили притягання між молекулами, молекулярна маса та інші чинники. В'язкість рідин приблизно у 100 разів більша, ніж у газів. Так само, як і гази, рідини здатні дифундувати, але набагато повільніше, оскільки частинки рідини упаковані щільніше, ніж частинки газу.

Однією із найцікавіших властивостей рідкого стану, яка не характерна ні для газів, ні для твердих речовин, є *поверхневий натяг* (рис. 5.4).

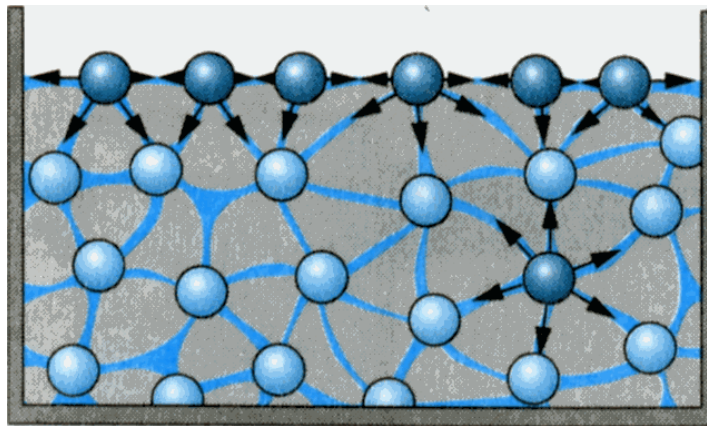


Рисунок 5.4 – Поверхневий натяг рідини

На молекулу, що знаходиться в об'ємі рідини, з усіх боків рівномірно діють міжмолекулярні сили. Однак на поверхні рідини баланс цих сил порушується, внаслідок чого поверхневі молекули перебувають під дією деякої результуючої сили, яка напрямлена усередину рідини. З цієї причини поверхня рідини перебуває в стані натягу. Поверхневий натяг – це мінімальна сила, яка утримує частинки рідини усередині і тим самим запобігає поверхню рідини від скорочування.

## 5.4 БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН

Більшість відомих речовин як природного, так і штучного походження за звичайних умов перебувають у твердому стані. З відомих на сьогодні сполук близько 95% належать до твердих речовин, які набули важливого значення, оскільки є основою не тільки конструкційних, але й функціональних матеріалів.

**Конструкційні матеріали** – це тверді речовини або їхні композиції, які використовуються для виготовлення знарядь праці, предметів побуту, та різних інших конструкцій.

**Функціональні матеріали** – це тверді речовини, використання яких зумовлено наявністю в них тих чи інших корисних властивостей.

Наприклад, сталь, алюміній, бетон, кераміка належать до конструкційних матеріалів, а напівпровідники, люмінофори – до функціональних.

У твердому стані відстані між частинками речовини найменші і мають за величиною такий самий порядок, що й самі частинки. Енергії взаємодії між ними достатньо великі, що запобігає вільному руху частинок, – вони можуть тільки коливатися відносно певних рівноважних положень, наприклад, біля вузлів кристалічної ґратки. Нездатність частинок до переміщення зумовлює одну з найхарактерніших особливостей твердих речовин – наявність власної форми і об'єму. Здатність до стиснення у твердих речовин дуже незначна, густина висока і мало залежить від зміни температури. Всі процеси, що відбуваються у твердій речовині, перебігають повільно. Закони стехіометрії для твердих речовин мають інший, як правило, більш широкий зміст, ніж для газоподібних і рідких речовин. Це виявляється у тому, що хімічний склад твердих речовин, за винятком тих, що мають молекулярну структуру, може змінюватися у певних межах.

#### **5.4.1 АМОРФНИЙ І КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН ТВЕРДИХ РЕЧОВИН**

Будова твердої речовини визначається не тільки взаємним розташуванням атомів всередині хімічних частинок, але й розміщенням самих частинок у просторі відносно одна одної та відстанями між ними. Залежно від розташування частинок у просторі розрізняють ближній та дальній порядок.

*Ближній порядок* полягає в тому, що частинки речовини закономірно розміщуються в просторі на певних відстанях і напрямках одна від одної. Така впорядкованість, якщо вона зберігається чи періодично повторюється в усьому об'ємі твердої речовини, являє собою *дальній порядок*. Отже, дальній і ближній порядок – це наявність кореляції мікроструктури речовини або у межах усього макроскопічного зразку (дальній), або в області з обмеженим радіусом (ближній). Залежно від сукупної (або переважної) дії ближнього і дальнього порядку розміщення частинок тверде тіло може мати кристалічний або аморфний стан.

Найбільш впорядкованим є розміщення частинок у кристалах (від грецького «*кристалос*» – лід), в яких атоми, молекули чи йони розташовані тільки в певних точках простору, названих *вузлами* кристалічної ґратки.

**Кристалічний стан** – це впорядкована періодична структура, яка характеризується наявністю як ближнього, так і дальнього порядку розміщення частинок твердої речовини.

Характерною ознакою кристалічних речовин від аморфних є анізотропія.

**Анізотропія** – явище, що визначається відмінністю властивостей кристалічної речовини (електро- і теплопровідності, міцності, оптичних характеристик) залежно від обраного напрямку в кристалі.

Анізотропія зумовлюється внутрішньою будовою кристалів. У різних напрямках відстань між частинками в кристалі різна, тому й величина тієї або іншої властивості для цих напрямків буде різною.

Особливо яскраво анізотропія виявляється в монокристалах. Ця властивість враховується у виробництві лазерів, обробці монокристалів напівпровідників, виготовленні кварцових резонаторів та ультразвукових генераторів. Типовим прикладом анізотропної кристалічної речовини є графіт, структура якого являє собою паралельні шари з різними енергіями зв'язку в

середині шарів і між окремими шарами (рис. 5.5). Завдяки цьому теплопровідність уздовж шарів у п'ять разів вища, ніж у перпендикулярному напрямку, а електропровідність у напрямку окремого шару близька до металічної і в сотні разів більша електропровідності у перпендикулярному напрямку.

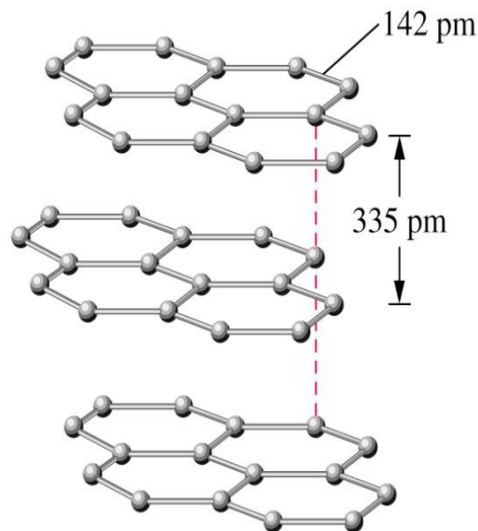


Рисунок 5.5 – Структура графіту (на рис. показано довжину зв'язку С–С всередині шару і відстань між окремими шарами у кристалі)

Іноді одна й та сама речовина може утворювати кристали різної форми. Це явище **поліморфізму**, а різні кристалічні форми речовини називаються **поліморфними модифікаціями**, наприклад, алотропи алмаз і графіт,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - і  $\delta$ -залізо,  $\alpha$ - і  $\beta$ -кварц (Порівняйте поняття «алотропія», яке відноситься до простих речовин у будь-якому агрегатному стані, і «поліморфізм», притаманний виключно кристалічним сполукам). Різні за складом речовини можуть утворювати кристали однакової форми – це явище **ізоморфізму**. Так, ізоморфними є Al і Cr та їх оксиди, Ag і Au, BaCl<sub>2</sub> і SrCl<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> і BaSO<sub>4</sub> тощо.

Переважає більшість твердих речовин за звичайних умов існує в кристалічному стані.

Тверді речовини, що не мають періодичної структури, належать до аморфних (від грецького «аморфос» – безформний). Проте деяка впорядкованість структури в них присутня. Вона виявляється в закономірному розміщенні навколо кожної частинки її ближніх «сусідів», тобто аморфні речовини мають тільки ближній порядок і цим нагадують рідини, тому їх з деяким наближенням можна розглядати як переохолоджену рідину з дуже високою в'язкістю. Різниця між рідким і твердим аморфним станом визначається характером теплового руху частинок: в аморфному стані вони здатні лише до коливального і обертального руху, але не можуть переміщуватися у товщі речовини.

**Аморфним** називається твердий стан речовини, при якому частинки розміщуються відповідно до ближнього порядку і який характеризується ізотропністю – однаковими властивостями в будь-якому напрямку.

Аморфний стан речовин менш стабільний, ніж кристалічний, тому аморфні речовини можуть самочинно переходити у кристалічні під дією механічних навантажень чи при зміні температури. Проте, деякі речовини в такому стані можуть виявляти стійкість протягом досить великого періоду. Так, вік вулканічного скла доходить до декількох мільйонів років. Для деяких

речовин аморфний стан є найбільш характерним майже за всіх умов. Наприклад, переважно в аморфному стані існують такі речовини, як скло, смоли, віск, більшість гідроксидів перехідних металів тощо. За певних умов в аморфному стані можуть перебувати майже всі речовини, за винятком металів та деяких йонних сполук. З іншого боку, відомі речовини, здатні існувати виключно в аморфному стані (органічні полімери з нерівномірною послідовністю елементарних ланок).

Фізичні та хімічні властивості речовини в аморфному стані можуть істотно відрізнятися від її властивостей у кристалічному стані. Реакційна здатність речовин в аморфному стані значно вища, ніж у кристалічному. Наприклад, аморфний  $\text{GeO}_2$  значно активніший у хімічному відношенні, ніж кристалічний.

Перехід твердих речовин у рідкий стан залежно від будови має свої особливості. Для кристалічної речовини плавлення відбувається за певною, фіксованою для даної речовини температурі й супроводжується стрибкоподібною зміною її властивостей (густина, в'язкість тощо), а аморфні речовини переходять у рідкий стан поступово, протягом деякого інтервалу температур (так званий інтервал розм'якшення) і характеризуються плавним, повільним змінюванням властивостей (рис. 5.6, табл. 5.2).

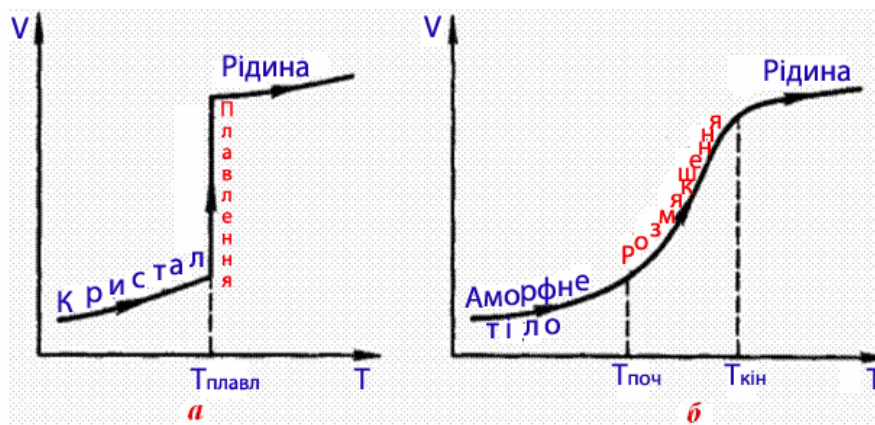


Рисунок 5.6 – Перехід з твердого у рідкий стан речовин: а) кристалічних; б) аморфних

Таблиця 5.2 – Порівняльна характеристика аморфних і кристалічних речовин

Стан твердої речовини	Характеристика
<b>Аморфний</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Близький порядок розміщення частинок;</li> <li>2. Ізотропність фізичних властивостей;</li> <li>3. Відсутність фіксованої температури плавлення;</li> <li>4. Термодинамічна нестабільність (великий запас внутрішньої енергії);</li> <li>5. Текучість.</li> </ol> Приклади: янтар, скло, органічні полімери.
<b>Кристалічний</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Дальній порядок розміщення частинок;</li> <li>2. Анізотропність фізичних властивостей;</li> <li>3. Фіксована температура плавлення;</li> <li>4. Термодинамічна стійкість (малий запас внутрішньої енергії);</li> <li>5. Наявність елементів симетрії.</li> </ol> Приклади: метали, сплави, тверді солі, вуглець (алмаз, графіт).

## 5.4.2 КРИСТАЛІЧНІ ГРАТКИ

Тверді кристали – тримірні створення, в яких чітко повторюється один і той самий елемент структури у всіх напрямках. Геометрично правильна форма кристалів зумовлена їх строго закономірною внутрішньою будовою. Якщо центри тяжіння атомів, йонів чи молекул у кристалі зобразити у вигляді точок, то одержимо тримірний регулярний розподіл таких точок, який називається кристалічною решіткою, а самі точки – **вузлами кристалічної ґратки**. Певна зовнішня форма кристалів є наслідком їх внутрішньої структури, що пов'язано саме з кристалічною решіткою (рис.5.6 а).

**Кристалічна ґратка** – це просторова сітка вузлів, які у процесі створення паралельно розміщуються у просторі і в яких можуть розміщуватися атоми, йони або молекули речовини.

Для характеристики кристалічної ґратки використовують певні параметри:

**Енергія кристалічної ґратки  $E_{кр.}$** , [кДж/моль] – це енергія, що виділяється при утворенні 1 моль кристалу з мікрочастинок (атомів, молекул, йонів), які перебувають в газоподібному стані та віддалені одна від одної на таку відстань, що виключає можливість їх взаємодії.

**Константа кристалічної ґратки  $d$** , [Å<sup>0</sup>] – найменша відстань між центрами двох частинок у сусідніх вузлах кристалічної ґратки, сполучених хімічним зв'язком.

**Координаційне число к.ч.** – кількість найближчих частинок, які оточують у просторі центральну частинку і сполучаються з нею хімічним зв'язком.

Основою кристалічної ґратки є елементарна комірка (рис.5.7), що повторюється в кристалі нескінченну кількість разів

**Елементарна комірка** – це найменша структурна одиниця кристалічної ґратки, що виявляє всі властивості її симетрії та уявляє собою паралелепіпед з притаманними для цього типу кристалу гранями  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і кутами між ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Спрощено елементарну комірку можна визначити як найменшу частину кристалічної ґратки, яка ще виявляє характерні особливості її кристалів.

Для описування форми кристалів використовують систему трьох кристалографічних осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , які відрізняються від звичайних координатних осей тим, що вони є відрізками певної довжини, кути між якими  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  можуть бути як прямими, так і непрямыми (рис. 5.7 б).

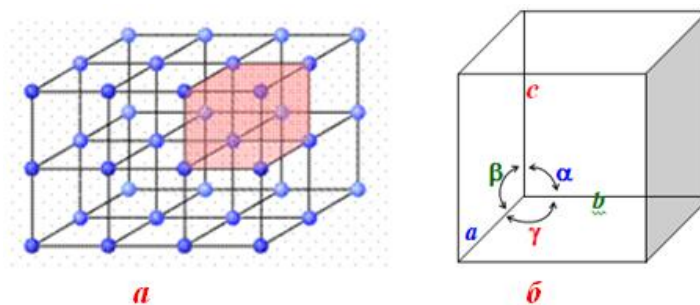


Рисунок 5.7 – Модель кристалічної структури: а) кристалічна ґратка з виділеною елементарною коміркою; б) елементарна комірка з позначеннями гранних кутів

Форму кристала описує наука **геометрична кристалографія**, одним із основних положень якої є **закон сталості гранних кутів**:

*Для всіх кристалів даної речовини кути між відповідними гранями завжди залишаються однаковими.*

Якщо взяти велику кількість елементарних комірок і заповнити ними щільно одна до одної певний об'єм, зберігаючи паралельність граней та ребер, то утвориться *монокристал* ідеальної будови. Але найчастіше спостерігаються *полікристали*, в яких регулярні структури існують у певних межах, за якими орієнтація регулярності різко змінюється.

Залежно від співвідношення довжин ребер  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і кутів  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  між гранями елементарної комірки розрізняють сім систем – так званих **сингоній** кристалів. Однак елементарна комірка може бути побудованою й таким чином, що вона має додаткові вузли, які розміщуються всередині її об'єму чи на всіх її гранях – такі ґратки називаються відповідно *об'ємноцентрованими* і *гранецентрованими*. Якщо додаткові вузли знаходяться тільки на двох протилежних гранях (верхній та нижній), то це *базоцентрована* ґратка. З урахуванням можливості додаткових вузлів існує всього 14 типів кристалічних ґраток (табл. 5.3).

Зовнішня форма і особливості внутрішньої будови кристалів визначаються **принципом найщільнішого «пакування»**:

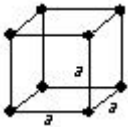
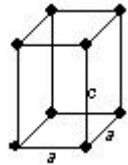
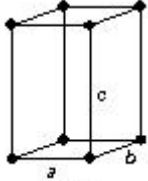
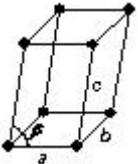
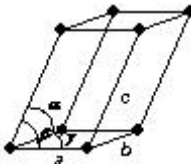
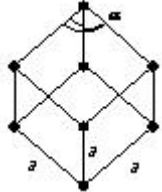
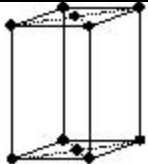
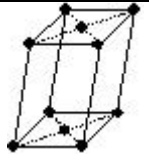
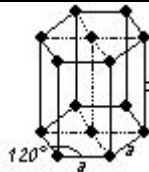
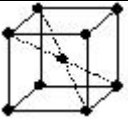
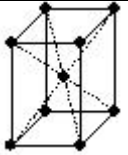
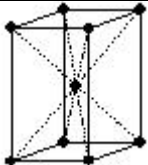
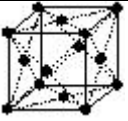
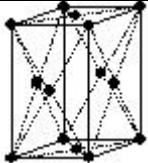
*Найбільш стійкою, а тому й найбільш імовірною структурою є така, що відповідає найбільш щільному укладенню частинок у кристалі і в якій залишається найменший за об'ємом вільний простір.*

Залежно від природи частинок, що містяться у вузлах кристалічної ґратки, а також від природи хімічних зв'язків між ними, розрізняються чотири основні типи кристалічних ґраток.

**Йонні ґратки** побудовані з різнойменних йонів, які розміщені у вузлах ґратки і пов'язані силами електростатичного притягання. Тому структура йонної кристалічної ґратки повинна забезпечити їх електронейтральність. Йони можуть бути простими ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) або складними ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Внаслідок ненасиченості і ненапрявленості йонного зв'язку йонні кристали характеризуються великими координаційними числами. Так, у кристалах  $\text{NaCl}$  координаційне число йона  $\text{Na}^+$  та йона  $\text{Cl}^-$  дорівнює 6, а йонів  $\text{Cs}^+$  і  $\text{Cl}^-$  у кристалі  $\text{CsCl}$  – 8 (рис.5.8). Йонні кристалічні ґратки утворюються великою кількістю солей, оксидів і основ.

Речовини з йонними кристалічними ґратками мають порівняно високу твердість, вони достатньо тугоплавкі, нелеткі. На відміну від металів йонні сполуки дуже крихкі, тому що навіть невеликий зсув у кристалічній ґратці наближує один до одного однойменно заряджені йони, відштовхування між якими призводить до розриву йонних зв'язків і як наслідок – до появи у кристалі тріщин або до його руйнування. У твердому стані речовини з йонною кристалічною решіткою належать до діелектриків і не проводять електричний струм. Однак при розплавленні чи розчиненні у полярних розчинниках порушується геометрично правильне орієнтування йонів відносно один одного, спочатку послаблюються, а потім руйнуються хімічні зв'язки, тому змінюються і властивості. Як наслідок, електричний струм починають проводити як розплави йонних кристалів, так і їх розчини, оскільки більшість йонних сполук легко розчиняються і дисоціюють у полярних розчинниках

Таблиця 5.3 – Кристалічні системи

<i>Сингонія</i>	<i>Кубічна</i>	<i>Тетрагональна</i>	<i>Ромбічна</i>	<i>Моноклінна</i>	<i>Триклинна</i>	<i>Гексагональна</i>	<i>Ромбоедрична</i>
<i>Співвідношення кристалографічних осей</i>	$a = b = c$	$a = b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a = b \neq c$	$a = b = c$
<i>Кут між осями</i>	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<i>Тип ґратки</i>							
<i>Примітивний</i>							
<i>Базоцентричний</i>							
<i>Об'ємноцентричний</i>							
<i>Гранецентричний</i>							



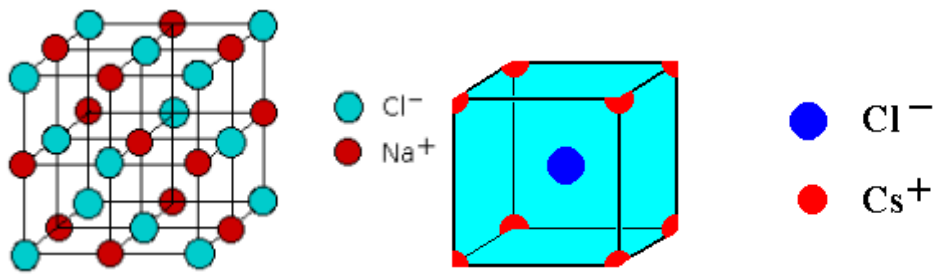


Рисунок 5.8 – Приклади йонних кристалічних ґраток

**Атомні ґратки** побудовані з атомів, сполучених між собою ковалентним зв'язком. Вони, в свою чергу, поділяються на три типи: каркасні, шаруваті та ланцюжкові структури.

*Каркасну структуру* має, наприклад, алмаз (рис. 5.9) – одна з найтвердіших речовин. Завдяки  $sp^3$ -гібридизації атома Карбону будується тримірна ґратка, яка складається виключно з атомів Карбону, сполучених ковалентними неполярними зв'язками, вісі яких розміщуються під однаковими валентними кутами ( $109,5^\circ$ ).

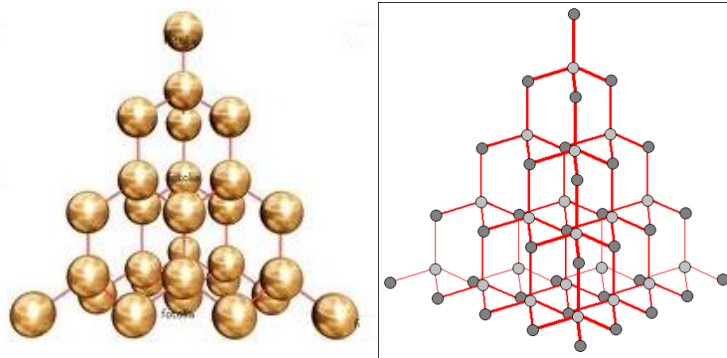


Рисунок 5.9 – Моделі атомної кристалічної ґратки алмазу

*Шаруваті структури* можна розглядати як двомірні молекули. Ці структури характеризуються ковалентними зв'язками всередині кожного шару і слабкою вандерваальсівською взаємодією між шарами. Класичним прикладом речовини з шаруватою структурою є графіт (рис. 5.10), в якому кожен атом Карбону перебуває в стані  $sp^2$ -гібридизації і утворює в одній площині три ковалентні  $\sigma$ -зв'язки з трьома іншими атомами С. Четвертий валентний електрон кожного атома Карбону нелокалізований, тому ці електрони утворюють слабкі вандерваальсівські зв'язки між шарами. Завдяки цьому внаслідок прикладання навіть невеличкого зусилля, окремі шари легко починають ковзати один вздовж одного. Цим пояснюється, наприклад, властивість графіту писати. На відміну від алмазу графіт добре проводить електрику: під впливом електричного поля нелокалізовані електрони можуть переміщатися вздовж площини шарів, і, навпаки, у перпендикулярному напрямку графіт майже не проводить електричного струму.

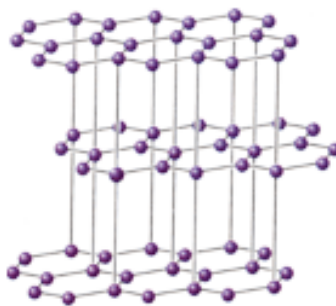


Рисунок 5.10 – Модель атомної кристалічної ґратки графіту

*Ланцюжкові структури* характерні, наприклад, для сульфур (VI) оксиду, який кристалізується у вигляді тонких блискучих голок  $(\text{SO}_3)_n$ , а також для багатьох аморфних полімерів і для деяких силікатних матеріалів, таких, як азбест.

Речовин з атомною будовою кристалічних ґраток порівняно небагато. Атомна кристалічна ґратка характерна для простих речовин, утворених елементами IIIA- і IVA-підгруп (Si, Ge, B, C). Нерідко сполуки двох різних неметалів теж мають такі ґратки, наприклад, силіцій (IV) оксид  $\text{SiO}_2$ , силіцій (IV) карбід  $\text{SiC}$  (рис. 5.11).

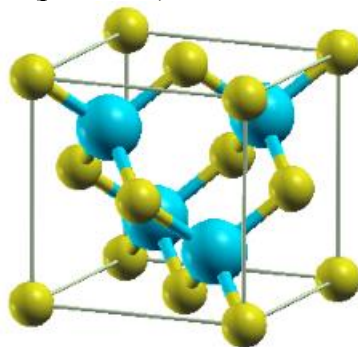


Рисунок 5.11 – Модель атомної кристалічної ґратки силіцій (IV) карбиду  $\text{SiC}$

Усі атомні кристали характеризуються високою міцністю, твердістю, тугоплавкістю і нерозчинністю практично ні в яких розчинниках. Такі їх властивості зумовлені міцністю ковалентного зв'язку. Речовини з атомною кристалічною решіткою мають широкий діапазон електричної провідності: від ізоляторів і напівпровідників до електронних провідників.

**Металічні ґратки** містять у вузлах атоми та йони металів, між якими вільно рухаються спільні для них всі електрони (електронний газ), що утворюють металічний зв'язок. Особливість кристалічних ґраток металів полягає у великих координаційних числах (8-12), які свідчать про велику щільність пакування атомів металів. Це пояснюється тим, що «остови» атомів, позбавлені зовнішніх електронів, укладаються у просторі як кульки однакового радіусу. Для металів характерні три типи кристалічних ґраток: кубічна гранецентрована з координаційним числом 12, кубічна об'ємноцентрована з координаційним числом 8 і гексагональна, найщільнішого упакування з координаційним числом 12 (табл.5.3, рис.5.12).

Особливі характеристики металічного зв'язку і металічних ґраток зумовлюють такі найважливіші властивості металів, як високі температури плавлення, електро- і теплопровідність, ковкість, пластичність, твердість.

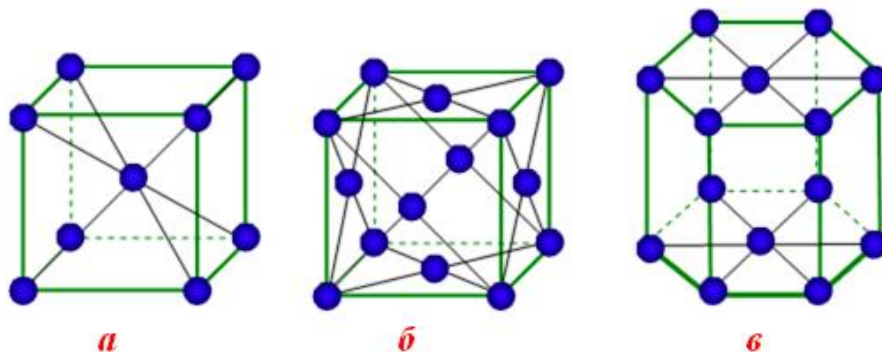


Рисунок 5.12 – Металічні кристалічні ґратки: а) кубічна об'ємноцентрована (Fe, V, Nb, Cr); б) кубічна гранецентрована (Al, Ni, Ag, Cu, Au); в) гексагональна (Ti, Zn, Mg, Cd)

**Молекулярні кристалічні ґратки** містять у вузлах молекули (рис. 5.13), сполучені між собою слабкими міжмолекулярними силами – вандерваальсівськими чи водневими

зв'язками. Наприклад, лід складається з молекул води, що утримуються у кристалічній ґратці водневими зв'язками. До такого самого типу належать кристалічні ґратки багатьох речовин, переведених у твердий стан, наприклад: прості речовини  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $O_3$ ,  $P_4$ ,  $S_8$ , галогени ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ), «сухий лід»  $CO_2$ , усі благородні гази та більшість органічних сполук.

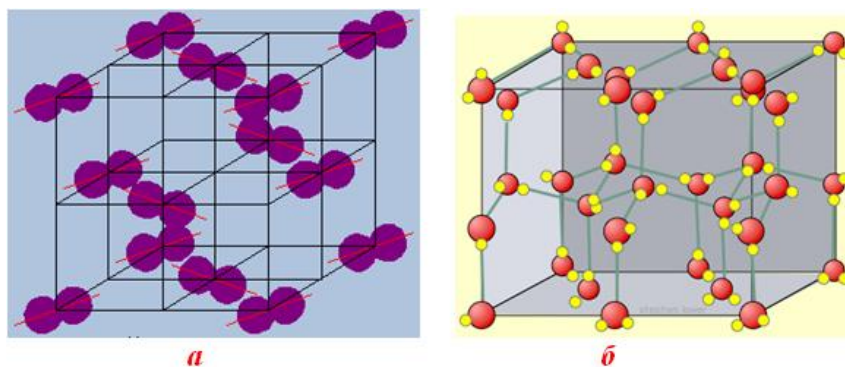


Рисунок 5.13 – Молекулярні кристалічної ґратки: а) йод  $I_2$ ; б) лід  $H_2O$

Оскільки сили міжмолекулярної взаємодії слабкіші, ніж сили ковалентного або металічного зв'язку, молекулярні кристали мають невелику твердість; вони легкоплавкі та легкі, нерозчинні у воді та не виявляють електропровідності.

### 5.4.3 БУДОВА РЕАЛЬНОГО КРИСТАЛУ

Кристалічний стан речовини характеризується жорстко закономірним розміщенням частинок у кристалічній ґратці, який періодично повторюється і відповідає мінімальному значенню енергії системи, що узгоджується з наявністю ближнього і дальнього порядків. Кристал з таким розміщенням частинок називається *ідеальним*. Однак реальні кристали як правило мають недосконалу будову, що пояснюється наявністю дефектів кристалічної ґратки.

*Дефектами кристалічної ґратки називається порушення симетрії та ідеальної періодичності у будові кристалу, а також відхилення будови від досконалої структури.*

Дефекти кристалічної ґратки виникають у процесі зростання кристалу внаслідок нерівноважності умов зростання і наявності домішок, а також під впливом механічних і теплових дій, електричних і магнітних полів або під дією йонізуючого випромінювання.

Дефекти в кристалах класифікуються за різними ознаками.

**I. За походженням** дефекти кристалічних ґраток поділяються на *мікродефекти* (порушення в періодичності розміщення частинок у кристалічній структурі) і *макродефекти* (тріщини, укорінення молекул газу або маточного розчину).

**II. За своєю природою** дефекти кристалічної структури поділяються на електронні та атомні.  
**Електронні дефекти.** До них належать надлишкові електрони провідності в кристалі та незаповнені валентні зв'язки або вакантні орбіталі – позитивні дірки. Для кристала, який перебуває у стані рівноваги, кількості електронів провідності та позитивних дірок однакові. Саме електрони і дірки зумовлюють електропровідність твердих речовин. За певних умов (наприклад, за наявності у кристалі хімічних домішок, що входять до його структури) кількість електронів і дірок може не збігатися – такий стан спостерігається у напівпровідниках.

**Атомні дефекти.** За розмірністю розрізняють декілька різновидів атомних дефектів: точкові, лінійні (або дислокації), поверхневі та об'ємні.

**Точкові (нульмірні) дефекти** пов'язані з відсутністю атома у вузлі кристалічної ґратки або, навпаки, з появою зайвого атома у вузлі чи у міжвузловині (рис.5.14). Отже, точкові дефекти існують у вигляді вакантних вузлів (вакансій), у вигляді зміщення частинки з вузла кристалічної ґратки у простір між вузлами (дефект укорінення) або у вигляді проникнення чужорідних атомів чи йонів у кристалічну ґратку (тверді розчини).

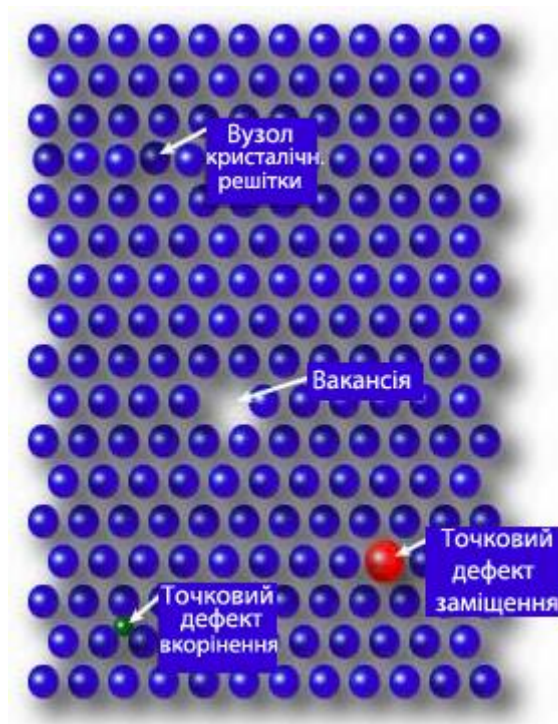


Рисунок 5.14 – Види точкових дефектів

В йонних кристалах вакансії повинні бути скомпенсовані таким чином, щоб кристал у цілому був електронейтральним, тому точкові дефекти в кристалі виникають парами та бувають різнойменно заряджені (рис. 5.15 б і 5.15 в).

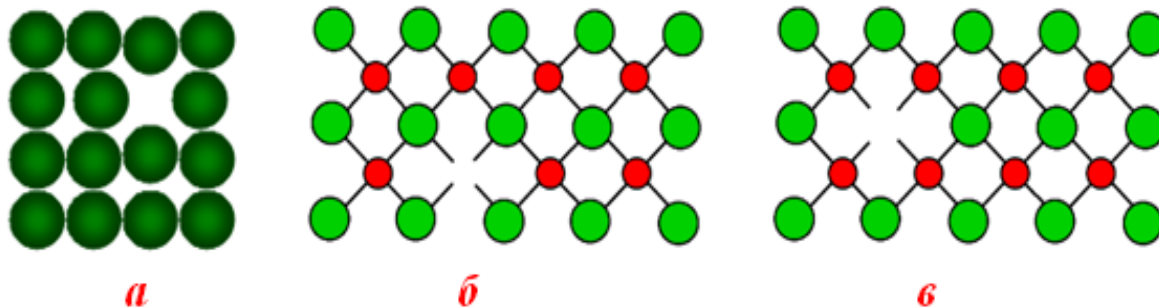


Рисунок 5.14 – Вакансії в кристалічній гратці: а) в атомному кристалі; б) в йонному кристалі вакансія катіона; в) в йонному кристалі вакансія аніона

Розглядають два основних механізми утворення точкових дефектів:

за Шотткі – виникнення системи вакансій, яка зберігає стехіометричний склад йонного кристала завдяки комбінації однакових кількостей катіонних і аніонних вакансій (рис. 5.16 а);

за Френкелем – одночасне виникнення вакансії у сполученні з укоріненим катіоном (рис. 5.16 б).

Відносний вміст вакансій у кристалах порівняно невеликий ( $\sim 10^{-12}$  %), але швидко збільшується при підвищенні температури ( $\sim 10^{-5}$  % при 600 К). Незважаючи на це, дефекти за Шотткі і Френкелем суттєво впливають на стехіометрію твердих речовин, зумовлюючи існування сполук змінного складу і впливаючи на електропровідність, механічну міцність, оптичні та інші фізичні властивості кристалічних речовин.

Нульмірні (точкові) дефекти є дуже малими у всіх трьох вимірах, їх розміри по всіх напрямках не перебільшують декількох атомних діаметрів.



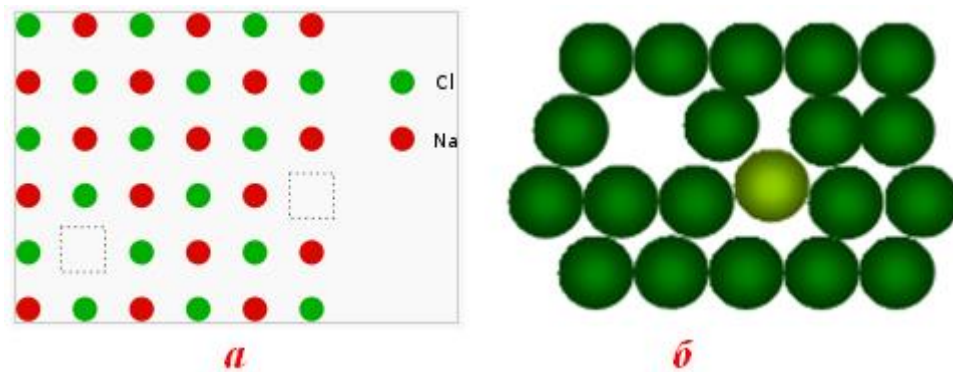


Рисунок 5.16 – Механізм утворення точкових дефектів: а) за Шотткі; б) за Френкелем

Точкові дефекти підвищують енергію кристала, оскільки на утворення дефекту була витрачена певна енергія. Навколо вакансії чи зайвого атома у міжвузловині ґратка спотворена, тому такий дефект у першому наближенні можна розглядати як центр стиснення чи розширення. Важливою особливістю точкових дефектів є їх рухливість. Переміщення дефектів пов'язано з подоланням потенціальних бар'єрів, висота яких визначається природою дефекту, структурою ґратки і напрямком руху дефекту. Перескоки вакансій приводять до переміщення атомів, тобто до самодифузії домішкових атомів заміщення.

**Лінійні (одномірні) дефекти, або дислокації (зміщення)**, виникають у місцях обриву площин кристалічної ґратки (крайові дислокації), при закручуванні цих площин (гвинтові дислокації), а також при послідовному поєднанні точкових дефектів (ланцюжкові дислокації). Дислокації можуть переміщатися у тілі кристала, накопичуватися на ділянках найбільших напружень, а також виходити на поверхню і порушувати поверхневий шар. Лінійні дефекти мають атомні розміри у двох вимірюваннях і тільки у третьому їх розмір сумірний з довжиною кристалу.

Наявність дислокацій та їх рухливість викликають зміну пластичності кристалів, зумовлюють напруження і можуть призводити до повного руйнування структури.

При *крайовій дислокації* виникає одна «зайва» атомна напівплощина (рис. 5.17), яка називається *екстраплощиною*, а її нижній край – *лінією дислокації*.

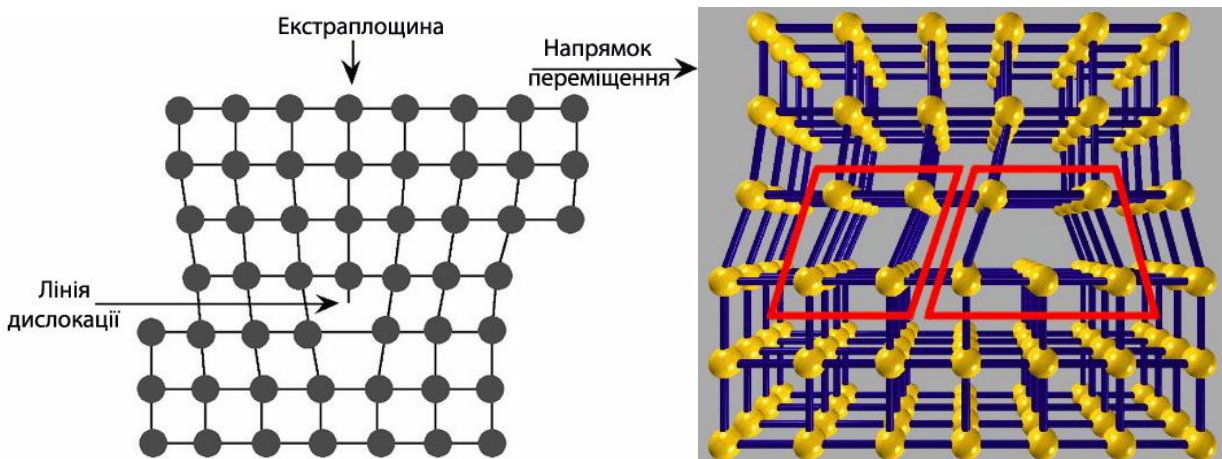


Рисунок 5.17 – Крайова дислокація

*Гвинтові дислокації* (рис. 5.18) утворюються при частковому зміщенні атомних шарів по площині Q, внаслідок чого порушується їх паралельність. Кристал начебто закручується навколо лінії EF, яка є лінією дислокації і відділяє ту частину ковзання, де зсув вже завершився. На поверхні кристалу утворюється сходи́нка, яка проходить через точку E до

краю кристалу. Такий зсув порушує паралельність атомних шарів і кристал начебто перетворюється в одну атомну площину, закручену спіраллю навколо лінії дислокації. Поблизу неї атоми зміщуються зі своїх вузлів і кристалічна ґратка порушується, що викликає утворення поля напружень: вище лінії дислокації ґратка стиснута, а нижче – розтягнута. Кристал з гвинтовою дислокацією вже не містить паралельних атомних площин – скоріше він нагадує гвинтові сходи.

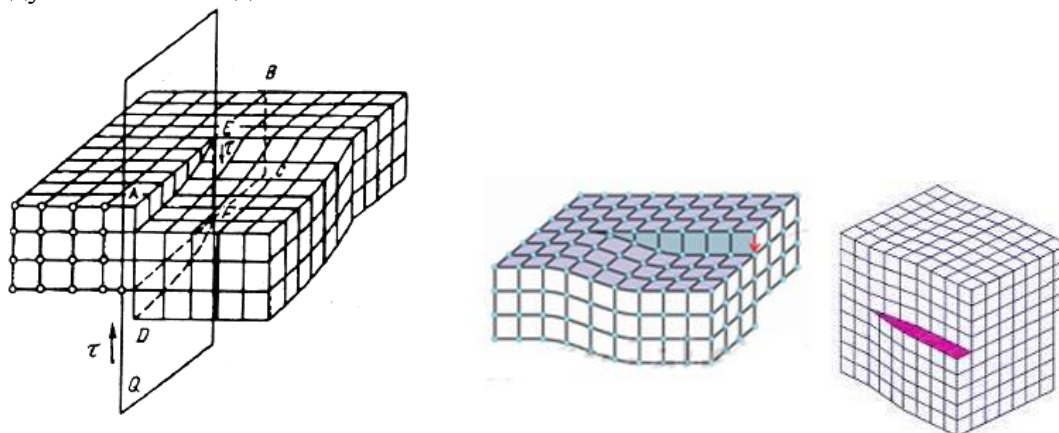


Рисунок 5.18 – Гвинтові дислокації

**Поверхневі, або плоскі (двомірні) дефекти** мають малі розміри тільки в одному вимірюванні. Вони утворюються між двома кристалічними поверхнями, що повернуті і зміщені одна відносно одної, або при неправильній упаковуванні частинок у шарі, або на межі укоріненнь іншої фази у вигляді мережі дислокацій. Крім того, поверхневі дефекти виникають на межі зерен кристалу як площини двійникування (рис. 5.19).

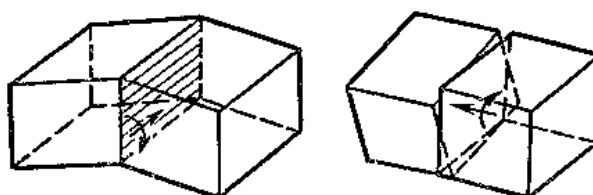


Рисунок 5.19 – Двомірні поверхневі дефекти

**Об'ємні (тримірні) дефекти** – це нагромадження вакансій, порожнеч, пор, каналів усередині кристала; частинки, що вкоренилися у кристал під час його зростання (розчинник, бульбочки газу), зародки нової кристалічної фази, які виникають за рівноважних умов існування кристала. Тримірні дефекти уявляють собою конгломерати з багатьох точкових і лінійних дефектів. Вони мають відносно великі розміри у всіх трьох вимірах.

Дефекти будь-якого типу впливають на властивості кристалів, зокрема на механічну міцність. Разом з тим для проведення багатьох гетерогенних процесів буває потрібно мати тверде тіло з дуже розвиненою внутрішньою поверхнею внаслідок існування мережі каналів, пор, тріщин, тому для одержання таких кристалічних речовин використовуються спеціальні методи створювання об'ємних дефектів. Регулювання кількості дефектів кристалічної ґратки дозволяє змінювати певні хімічні і фізичні властивості речовин у бажаному напрямку, що, в свою чергу, дає можливість отримувати нові типи матеріалів з наперед заданими ознаками.

#### 5.4.4 ОСНОВИ ЗОННОЇ ТЕОРІЇ

Властивості твердого тіла залежать від електронної структури та особливостей взаємодії всіх його електронів і ядер, для описування яких використовується спрощена модель за назвою

зонної теорії твердого тіла. Вперше вона була запропонована Ф.Вільсоном (1931 р.) на основі квантово-механічних уявлень. Незважаючи на те, що зонна теорія є справедливою тільки до ідеальних або майже до ідеальних кристалів, вона вважається зручною, наглядною, хоч і дещо приблизною моделлю, яка описує властивості твердого стану речовин.

**Зонною теорією** називається метод молекулярних орбіталей МО, розповсюджений на ансамбль частинок, що сполучені у кристалі.

При утворенні кристалів з ізольованих атомів відбувається перекривання атомних орбіталей, близьких за енергією, і утворення молекулярних орбіталей, кількість яких дорівнює загальній кількості вихідних атомних орбіталей, що перекриваються. При зростанні числа взаємодіючих атомів у кристалі збільшується число дозволених молекулярних енергетичних рівнів, а енергетичний поріг між ними зменшується. Утворюється безперервна енергетична зона, в якій перехід електрона з нижчого енергетичного рівня на вищий не потребує великих витрат енергії.

Згідно з методом МО взаємодія атомів приводить до виникнення зв'язувальних і розпушувальних молекулярних орбіталей, тобто атомні енергетичні стани розщеплюються на молекулярні. Вже при взаємодії двох однакових атомів дискретні атомні енергетичні рівні перетворюються на одну зв'язувальну і одну розпушувальну орбіталі, причому енергія зв'язувальної орбіталі менша, а енергія розпушувальної орбіталі більша, ніж енергія орбіталей ізольованого атома. У системі, що складається з 1 моль атомів, кожен атомний енергетичний стан розщеплюється на  $N_A$  молекулярних станів ( $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ ), оскільки утворюється  $N_A$  молекулярних орбіталей. Завдяки дуже великому числу сусідніх молекулярних орбіталей, які енергетично близькі одна до одної, зміна енергії електронів на  $N_A$  молекулярних орбіталах являє собою безперервну смугу енергетичних рівнів – зону.

**Енергетична зона** – це сукупність великої кількості дуже близьких за енергією дискретних енергетичних рівнів.

Загальна ширина енергетичної зони, тобто різниця між найнижчим і найвищим рівнями, не залежить від кількості атомів, а зумовлюється рівноважною відстанню між атомами у кристалі.

Енергетичні рівні, на яких містяться валентні електрони, утворюють **валентну зону**. Вільні енергетичні рівні, що розміщені енергетично вище валентної зони (а в деяких випадках і в її межах), формують **зону провідності**. Залежно від природи атомів і типу кристалічної ґратки валентна зона і зона провідності можуть перекривати або не перекривати одна одну. В останньому випадку між ними виникає розрив – **зона заборони** (рис. 5.20).

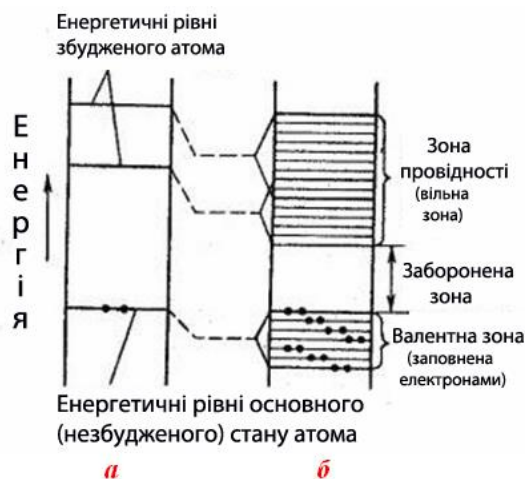


Рисунок 5.20 – Схема розташування енергетичних рівнів: а) ізольованого атома; б) неметалічної твердої речовини



Залежно від типу атомних орбіталей (s, p, d, f) енергетичні зони кристалу поділяються на s-, p-, d-, f-зони. Орбіталі енергетичної зони заповнюються електронами як звичайні молекулярні орбіталі з урахуванням принципу Паулі та принципу мінімуму енергії, тому максимальна кількість електронів у s-зоні дорівнює  $2N_A$ , у p-зоні –  $6N_A$ , у d-зоні –  $10N_A$  і у f-зоні –  $14N_A$ .

Хоча зонна теорія має описовий характер, вона дозволяє не тільки пояснити існування різних типів твердих тіл (провідників, напівпровідників, діелектриків), але й зрозуміти оптичні і магнітні властивості кристалів. Проте найважливіше значення зонної теорії полягає в тому, що вона надає можливість регулювати численні фізичні властивості твердих речовин і створювати на їх основі нові матеріали зі спеціальними властивостями.

### 5.4.5 ТИПИ ТВЕРДИХ ТІЛ

Відповідно до ширини забороненої зони, характеру заповнення електронами валентної зони і величини електропровідності всі тверді тіла поділяються на три класи (рис. 5.21):

*Провідники I роду*, в яких заборонена зона відсутня  $\Delta E=0$ , а електропровідність складає  $10^6-10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ;

*Діелектрики* (ізолятори), для яких ширина забороненої зони становить  $\Delta E > 4,0 \text{ eV}$ , а електрична провідність –  $10^{-10}-10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ;

*Напівпровідники*, у яких ширина забороненої зони коливається у межах  $\Delta E=0,1-4,0 \text{ eV}$ , а електрична провідність –  $10^4-10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .



Рисунок 5.21 – Заповнення енергетичних зон електронами:  
а) провідники; б) діелектрики; в) напівпровідники

**I. Провідники** мають, як правило, частково заповнену валентну зону, яка перекривається із зоною провідності (рис.5.21а). Це зумовлює здатність валентних електронів вільно переміщуватися у кристалі або напрямлено рухатися під дією зовнішнього поля. Відсутність забороненої зони у металів пояснюється тим, що в їх кристалах s- і p-зони перекриваються, а кількість валентних електронів надзвичайно мала порівняно з числом вільних орбіталей у валентній зоні.

Електрони валентної зони можуть вільно переходити з нижніх енергетичних рівнів, де вони перебувають у спареному стані, на вільні рівні, у тому числі й на вільні рівні зони провідності. Це й зумовлює високу електропровідність металів. Найбільшу електропровідність, з точки зору зонної теорії, мають метали, в яких кількість електронів у валентній зоні дорівнює числу електронних рівнів у зоні провідності. За цієї умови всі електрони можуть переходити у квазівільний стан і брати участь в перенесенні електрики. До металів з високою електропровідністю належать лужні метали (Li, Na, K), d-метали I

групи (Cu, Ag, Au), а також метали II групи (Mg, Ca, Sr та Zn, Cd, Hg), у яких спостерігається перекривання валентної зони та зони провідності.

**II. Діелектрики** мають повністю заповнену валентну зону і значну ширину забороненої зони (рис. 5.21 в). Електрони валентної зони, навіть при сильному збудженні атомів (нагрівання, опромінювання тощо), не здатні подолати заборонену зону і перейти в зону провідності.

До діелектриків належать тверді речовини з ковалентним (алмаз, кварц) або йонним типом зв'язку (оксиди MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, солі NaCl, CaF<sub>2</sub> тощо). Для йонних кристалів ширина забороненої зони перевищує 6eV. У молекулярних кристалів енергетичні рівні локалізовані у межах молекул і енергетичні зони не виникають, тому такі речовини – діелектрики.

**III. Напівпровідники** займають проміжне положення між провідниками і діелектриками (рис. 5.21 б).

Механізм виникнення електропровідності в напівпровідниках пояснюється так (рис. 5.22). Валентна зона у них заповнена повністю, а зона провідності містить невелику кількість електронів, за рахунок яких може відбутися перенесення електричного струму, що забезпечує *n*-провідність (від лат. слова *negative*). Однак, якщо під дією зовнішнього електричного поля електрони з валентної зони переходять у зону провідності, на їх місцях виникають не повністю зайняті енергетичні рівні – електронні вакансії, або дірки, кількість яких дорівнює кількості електронів. А у валентній зоні електрон, що розміщується поряд із діркою, переміщується на це вільне місце, тому виникає нова дірка, на яку переміщується наступний електрон, залишаючи дірку після себе, і т.д. Подібний дрейф електронів еквівалентний переміщенню дірок у протилежному напрямку. В електричному полі такі дірки поводять себе як позитивні заряди, але слід зауважити, що переміщення дірки – це не рух носія електричного заряду, а наслідок перескакування електронів. Це явище одержало назву *p*-провідності (від лат. слова *positive*).

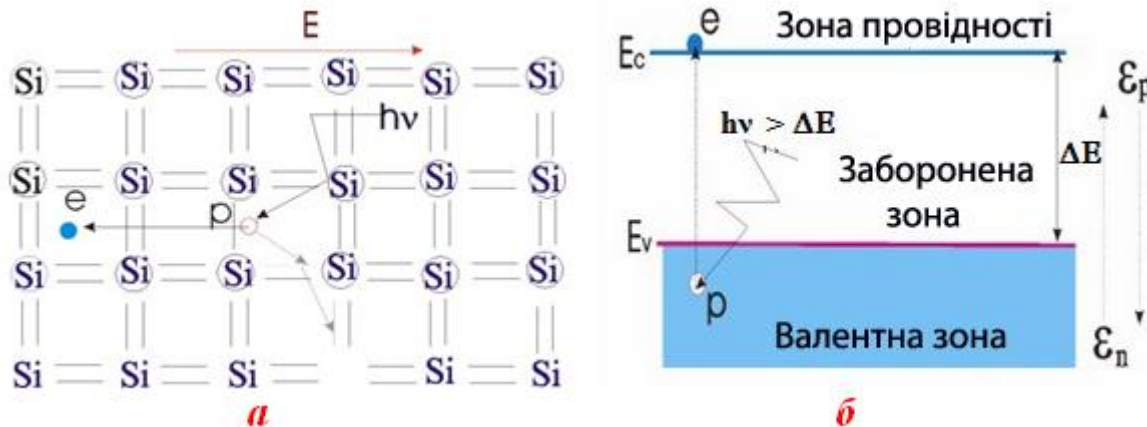


Рисунок 5.22 – Виникнення електрона і дірки при поглинанні кванта світла у напівпровіднику: а) схематична модель; б) енергетична діаграма.

Умовні позначення:  $E_v$  і  $E_c$  – відповідно порогові енергії валентної зони і зони провідності,  $\Delta E$  – ширина забороненої зони,  $\epsilon_n$  і  $\epsilon_p$  – відповідно енергія електрона і дірки

Якщо необхідно посилити провідність *n*-типу у напівпровідник уводять домішкові *донори*, атоми яких здатні віддавати електрони, збільшуючи провідність. Наприклад, у кристалі кремнію Si, атоми якого мають чотири електрони на зовнішньому рівні, один атом Si заміщується атомом P, на зовнішньому рівні якого міститься п'ять електронів; чотири з них утворюють ковалентні зв'язки з сусідніми атомами Si, а один електрон перебуває на вільній орбіталі атома фосфору (рис.5.23а). При отриманні кристалом Si невеликої енергії (4,4кДж/моль) цей електрон легко відщеплюється від домішкового атома P і переходить з валентної зони через заборонену зону в зону провідності, тобто відіграє роль переносника

електричного струму. Але в цілому кристал Si зберігає електронейтральність. По відношенню до Si *домішковими донорами* є р-елементи V групи.

При необхідності посилення провідності *p-типу* (рис.5.23б) вводять домішкові *акцептори*, атоми яких здатні підвищувати діркову провідність. Наприклад, у кристалі Si (з чотирма електронами на зовнішньому рівні атома) один з атомів Si заміщується атомом бору В, на зовнішньому енергетичному рівні якого міститься тільки три електрони. При утворенні атомом бору чотирьох ковалентних зв'язків з атомами Si виникає дефіцит одного електрона у кожному вузлі кристалічної ґратки, що містить атом В. При отриманні таким кристалом невеликої кількості енергії атом В захоплює електрон з сусіднього ковалентного зв'язку, перетворюючись у негативно заряджений йон, а на місці захопленого електрона виникає дірка. Якщо помістити кристал в електричне поле, то дірка стає начебто носієм заряду. Однак електрична нейтральність кристалу не порушується. По відношенню до Si *домішковими акцепторами* можуть бути р-елементи III групи, а також Zn, Fe, Mn.

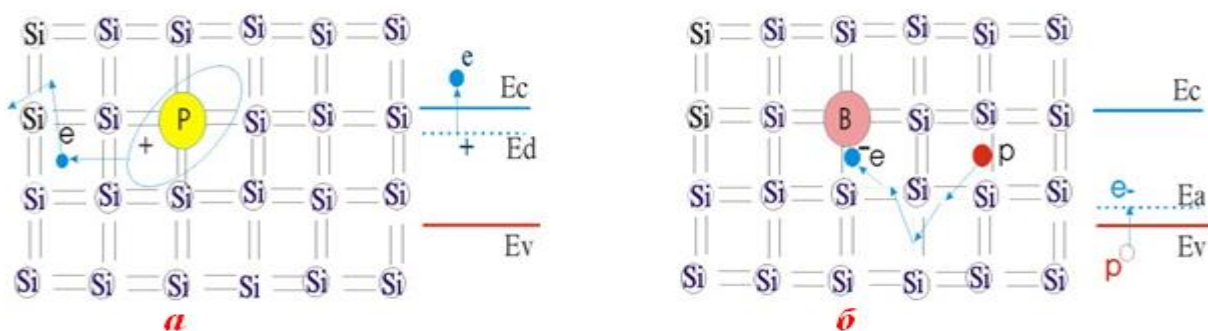


Рисунок 5.23 – Схема утворення: а) вільного електрона і зарядженого донорного атома при легуванні Si елементами V групи періодичної системи; б) вільної дірки при легуванні Si елементами III групи періодичної системи.

Умовні позначення:  $E_V$  і  $E_C$  – відповідно порогові енергії валентної зони і зони провідності,  $E_a$  і  $E_d$  – відповідно енергія акцепторної і донорної частинок

Іноді провідники класифікують залежно від їх хімічної природи, розглядаючи неорганічні та органічні напівпровідники (рис. 5.24).

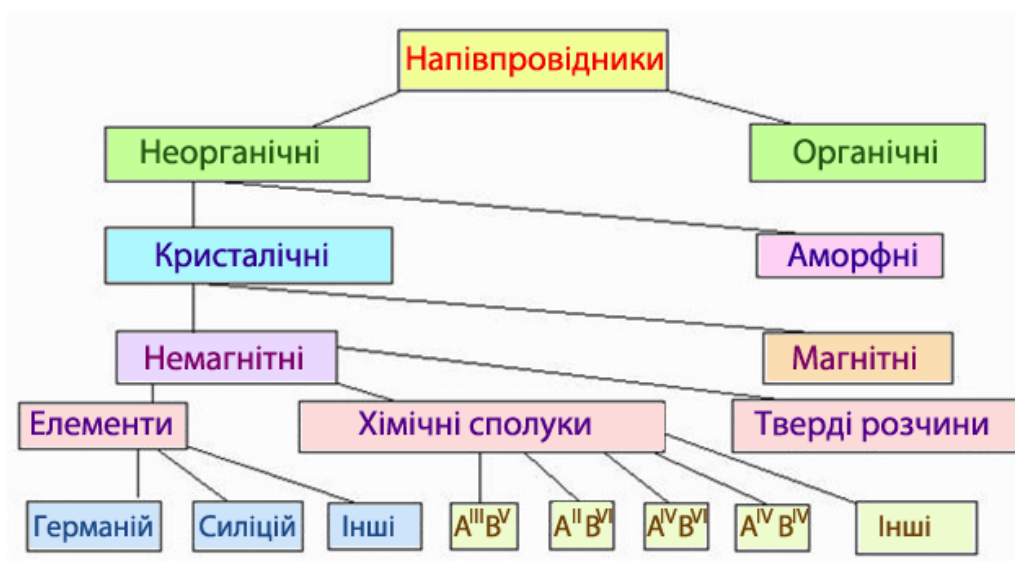


Рисунок 5.24 – Класифікація напівпровідників за хімічною природою

Однак частіше усі напівпровідники поділяють на прості і складні, а прості, в свою чергу – на власні і домішкові.

*Власним напівпровідникам* (Si, Ge, Se, Te, B) притаманна *p*-провідність. У *домішкових напівпровідниках* кількість електронів не дорівнює кількості дірок, тому що домішки, атоми яких містяться в кристалічній ґратці основної речовини, можуть або віддавати електрони (донорні домішки), або захоплювати їх (акцепторні домішки). Наприклад, донорні домішки P, As, Sb у кристалічній структурі германію віддають електрони, внаслідок чого електронна провідність таких напівпровідників перебільшує діркову. Якщо ж у кристалічну ґратку германію ввести акцепторні домішки (Al, Ga, In), то діркова провідність такого напівпровідника переважатиме електронну.

*Складні напівпровідники* відрізняються нестехіометричним складом і містять одночасно донорні та акцепторні домішки. При близькості концентрацій донорних і акцепторних домішок напівпровідник називається *зкомпенсованим*. Залежно від того, який компонент є надлишковим, складний напівпровідник може виявляти провідність *n*- або *p*-типу. До складних напівпровідників належать сполуки *p*-елементів III групи з *p*-елементами V групи (GaP, InP, InSb), *p*-елементів II групи з елементами VI групи (ZnS, ZnTe, CdSe, CdS), *p*-елементів IV групи (SiC). Відомо багато напівпровідників більш складного складу ( $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ,  $\text{ZnS}_{1\pm x}$ ). У подібних напівпровідниках варіювання провідності досягається за рахунок змінення співвідношення атомів металу і неметалу в кристалі. Знайдені напівпровідникові речовини й серед органічних сполук.

Напівпровідники широко застосовуються для виготовлення електронних приладів, що використовуються для перетворення та передачі інформації (діоди, транзистори, фото- і термоелектронні прилади), також як лазерні матеріали, у голографії тощо.

## 5.5 ВИСНОВКИ

Речовини можуть знаходитися у різних агрегатних станах – твердому, рідкому і газоподібному. Четвертим агрегатним станом розглядають плазму. Перебування речовини у тому чи іншому агрегатному стані зумовлюється силами, що діють між частинками, відстанню між ними і особливостями їх руху. Кожний агрегатний стан характеризується сукупністю певних властивостей.

У газоподібному стані частинки речовини віддалені одна від одної на значні відстані і займають незначну частку об'єму, тому вони практично не взаємодіють між собою і мають невпорядковану структуру.

У рідкому стані відстані між частинками сумірні з їх розмірами, тому вони займають більшу частину об'єму, постійно зіштовхуються одна з одною і притягуються, що зумовлює виникнення ближнього порядку.

У твердому стані частинки речовини настільки наближені одна до одної, що між ними виникають міцні зв'язки, тому спостерігається велика впорядкованість структури. Залежно від особливостей будови тверді речовини поділяють на кристалічні та аморфні. Структура кристалічних речовин підпорядковується ближньому і дальньому порядкам. Основою кристалічних речовин є кристалічна ґратка – просторова сітка вузлів, які розміщуються у просторі паралельно і містять атоми, молекули чи йони. Залежно від природи частинок у вузлах кристалічної ґратки кристали поділяються на атомні, молекулярні, йонні та металічні. Реальні кристали як правило мають недосконалу будову, що пояснюється наявністю дефектів кристалічної ґратки, тобто порушеннями симетрії та відхиленнями від досконалої структури ідеальних кристалів. Дефекти кристалічної ґратки поділяються за походженням (мікро- і макродефекти) та за природою (електронні та атомні).

Властивості твердого тіла, які зумовлюються електронною структурою і особливостями взаємодії всіх його електронів і ядер, описуються за допомогою зонної теорії твердого тіла. В рамках цієї теорії залежно від ширини забороненої зони, характеру заповнення електронами валентної зони і величини електропровідності всі тверді тіла поділяються на три класи: провідники, напівпровідники і діелектрики.

## 5.6 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «БУДОВА РЕЧОВИН»

### 5.6.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ АБО КІЛЬКОМА ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких правильним може бути один або кілька.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Вкажіть, у якому агрегатному стані відстані між частинками речовини сумірні з їх розмірами, а потенціальна енергія частинок – з кінетичною. а) у твердому; б) у рідкому; в) у газоподібному; г) у плазмовому.	б) у рідкому
2.	Вкажіть, у якому агрегатному стані потенціальна енергія частинок значно перебільшує кінетичну, $E_{\text{кінетич.}} < E_{\text{потенц.}}$ а) у твердому; б) у рідкому; в) у газоподібному; г) у плазмовому.	а) у твердому
3.	Вкажіть параметри, які у першу чергу визначають агрегатний стан речовини? а) електронна будова атомів; б) характер зв'язків між атомами у частинках речовин; в) температура і тиск; г) фазова діаграма речовин.	в) температура і тиск
4.	Вкажіть температуру, за якої кінетична енергія частинок перевищує їх потенціальну енергію, внаслідок чого речовина перебуває в газоподібному стані за будь-якого тиску. а) температура кипіння; б) температура возгонки; в) температура випаровування; г) критична температура.	г) критична температура
5.	Вкажіть назву терміну, який використовують для характеристики температури і тиску, за яких речовина може одночасно існувати у трьох агрегатних станах. а) критична температура; б) критичний стан; в) потрійна точка; г) фазова діаграма.	в) потрійна точка
6.	Вкажіть, у якому агрегатному стані знаходиться речовина, якщо температура і тиск нижчі, ніж у потрійній точці. а) у твердому; б) у рідкому; в) у газоподібному; г) у плазмовому.	а) у твердому
7.	Вкажіть сукупність однорідних за складом частинок рідини, об'єднаних ближнім порядком у результаті міжмолекулярної взаємодії. а) асоціат; б) конгломерат; в) комбінація; г) симбіоз.	а) асоціат
8.	Вкажіть різних за складом частинок рідини, об'єднаних ближнім порядком у результаті міжмолекулярної взаємодії. а) асоціат; б) конгломерат; в) комбінація; г) кластер.	г) кластер
9.	Вкажіть, як називаються тверді речовини чи їх композиції, особливості будови яких зумовлюють їх використання при виготовленні засобів виробництва. а) конструкційні матеріали; б) композити; в) функціональні матеріали; в) неметали.	а) конструкційні матеріали
10.	Вкажіть стан речовини, що може характеризуватися анізотропією. а) аморфний; б) рідкий; в) кристалічний; г) газоподібний	в) кристалічний

11.	Вкажіть, назву явища, яке характеризує здатність твердої сполуки одного складу утворювати кристали різної форми. а) алотропія; б) поліморфізм; в) фазовий перехід; г) кристалізація.	б) поліморфізм
12.	Вкажіть, як називається точний симетричний порядок розташування у просторі атомів, молекул чи йонів кристалічної речовини. а) симетрія; б) елементарна комірка; в) дислокація; г) кристалічна ґратка.	г) кристалічна ґратка
13.	Вкажіть тип кристалічної ґратки, у вузлах якої розміщуються йони. а) йонна; б) атомна; в) молекулярна; г) металічна.	а) йонна
14.	Вкажіть, як називається найменша структурна одиниця кристалічної ґратки, що виявляє всі властивості її симетрії? а) сингонія; б) ось симетрії; в) елементарна комірка; г) монокристал.	в) елементарна комірка
15.	Вкажіть, який тип кристалічної ґратки можуть мати діелектрики. а) йонна; б) атомна; в) молекулярна; г) металічна.	а) йонна; б) атомна; в) молекулярна
16.	Виберіть визначення координаційного числа. а) кількість частинок в елементарній комірці; б) кількість частинок у кристалічній ґратці монокристала; в) кількість найближчих частинок, що розміщуються у вузлах кристалічної ґратки навколо центральної частинки; г) кількість частинок у вузлах кристалічної ґратки полікристала.	в) кількість найближчих частинок, що розміщуються у вузлах кристалічної ґратки навколо центральної частинки
17.	Вкажіть координаційні числа йонів $Cs^+$ і $Cl^-$ у цезій хлориді (Відомо, що речовина $CsCl$ кристалізується у кубічній об'ємноцентрованій сингонії, тобто йони $Cs^+$ розміщуються в кутах куба, у центрі якого міститься йон $Cl^-$ . У свою чергу йон $Cl^-$ займає один з кутів іншого куба, у центрі якого розташовується йон $Cs^+$ ). а) 6; б) 8; в) 4; г) 7.	б) 8
18.	Виберіть види лінійних дефектів кристалічної ґратки. а) двохмірні; б) нульмірні; в) гвинтові дислокації; г) крайові дислокації.	в) гвинтові дислокації; г) крайові дислокації.
19.	Вкажіть правило, яке визначає, що частинки у кристалі розміщуються на мінімальній відстані одна від одної. а) закон гранних кутів; б) правило координації; в) принцип найщільнішого пакування; г) правило кристалічних сингоній.	в) принцип найщільнішого пакування
20.	Вкажіть, які дефекти кристалічної ґратки можуть виявлятися у вигляді незаповненого вузла ґратки, зміщення частинки з вузла чи проникненням чужорідної частинки у кристалічну ґратку? а) електроні; б) точкові; в) поверхневі; г) об'ємні.	б) точкові
21.	Вкажіть, як відповідно до зонної теорії називається сукупність великої кількості дуже близьких за енергією дискретних енергетичних рівнів? а) молекулярна орбіталь; б) енергетичний рівень; в) енергетичний підрівень; г) енергетична зона.	г) енергетична зона

22.	Вкажіть, чому дорівнює максимальна кількість електронів в енергетичній d-зоні? а) $6N_A$ ; б) $10N_A$ ; в) $2N_A$ ; г) $14N_A$ .	б) $10N_A$
23.	Вкажіть, шириною якої зони з позицій зонної теорії кристалів визначається здатність сполуки до електричної провідності. а) валентної; б) вільної; в) зони провідності; г) забороненої.	г) забороненої
24.	Вкажіть причину відсутності забороненої зони у провідниках. а) у кристалах провідників s- і p-зони перекриваються, а кількість валентних електронів надзвичайно мала порівняно з числом вільних орбіталей у валентній зоні; б) електрони валентної зони навіть при сильному збудженні атомів не здатні подолати заборонену зону і перейти в зону провідності; в) валентна зона заповнена повністю, а зона провідності містить невелику кількість електронів; г) наявністю значної електро- і теплопровідності.	а) у кристалах провідників s- і p-зони перекриваються, а кількість валентних електронів надзвичайно мала порівняно з числом вільних орбіталей у валентній зоні
25.	Виберіть формулу речовини, яка у твердому стані не проводить електричний струм, але стає добрим провідником при розплавленні. а) Ge; б) $KNO_3$ ; в) $H_2O$ ; г) $CH_4$ .	б) $KNO_3$
26.	Виберіть речовини з молекулярною кристалічною ґраткою. а) $H_2O$ , $CO_2$ ; б) $SiO_2$ , $KNO_3$ ; в) Fe, C; г) $SiO_2$ , $SO_3$ .	а) $H_2O$ , $CO_2$
27.	Виберіть речовини з атомною кристалічною ґраткою. а) $H_2O$ , $CO_2$ ; б) $NaNO_3$ , Fe; в) KCl, $NH_3$ ; г) $SiO_2$ , $SO_3$ .	г) $SiO_2$ , $SO_3$
28.	Виберіть речовини, з йонною кристалічною ґраткою. а) $SiO_2$ , $CO_2$ ; б) $NaNO_3$ , $Na_2O$ ; в) $CO_2$ , $NH_3$ ; г) $SiO_2$ , $FeCl_3$ .	б) $NaNO_3$ , $Na_2O$
29.	Вкажіть, який тип кристалічної ґратки характерний для речовин з такими властивостями: висока температура плавлення, добра електропровідність, ковкість, пластичність? а) йонна; б) атомна; в) молекулярна; г) металічна.	г) металічна
30.	Вкажіть, який тип кристалічної ґратки характерний для речовин, що мають: низькі температури плавлення, схильність до сублімації, крихкість, відсутність електропровідності. а) йонна; б) атомна; в) молекулярна; г) металічна.	в) молекулярна
31.	Вкажіть, який тип кристалічної ґратки характерний для речовин, що мають такі властивості: високі температури плавлення, крихкість, нелеткість, електропровідність у розплавленому стані. а) йонна; б) атомна; в) молекулярна; г) металічна.	а) йонна
32.	Вкажіть, який тип кристалічної ґратки характерний для речовин, що мають такі властивості: високі температури плавлення, електроізоляційні властивості або дуже незначну електричну провідність, твердість, стійкість до дії води та інших розчинників. а) йонна; б) атомна; в) молекулярна; г) металічна.	б) атомна



33.	Вкажіть назви частинок, які є носіями електричних зарядів у напівпровідниках з р-провідністю? а) катіони; б) аніони; в) дірки; г) електрони.	г) електрони
34.	Вкажіть символи хімічних елементів, атоми яких можуть бути домішковими акцепторами по відношенню до Si. а) Ca; б) Sr; в) Ga; г) B.	в) Ga; г) B
35.	Вкажіть символи хімічних елементів, атоми яких можуть бути домішковими донорами по відношенню до Si. а) As; б) P; в) Cd; г) Na.	а) As; б) P

## РОЗДІЛ 6 ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

- 1 Загальні поняття та величини хімічної термодинаміки
- 2 Внутрішня енергія. Перший закон термодинаміки
- 3 Ентальпія. Тепловий ефект реакції
- 4 Основи термохімії
- 5 Ентропія. Другий закон термодинаміки
- 6 Напрямок перебігу хімічних реакцій. Енергія Гіббса
- 7 Приклади розв'язання типових задач
- 8 Висновки
- 9 Тестовий контроль з теми «Енергетика хімічних реакцій»

### 6.1 ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ТА ВЕЛИЧИНИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

*Хімічна термодинаміка* – розділ хімії, який вивчає енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні процеси, а також напрямки та межі їх самочинного перебігу. Термін *термодинаміка* походить від двох коренів: *термо* – тепло і *динаміка* – рух, сила. Тобто дослівно *термодинаміка* – це у першу чергу встановлення законів про теплову енергію хімічних реакцій.

Об'єктами вивчення термодинаміки є система, яка перебуває у певному енергетичному стані та має певний фазовий склад, і термодинамічний процес.

*Системою* називається сукупність взаємодіючих речовин, які уявно або фактично відокремлені від навколишнього середовища.

*Фаза* – це гомогенна частина системи, що характеризується однаковими фізичними і хімічними властивостями та складом і відокремлюється від інших частин системи поверхнею розділу, при переході через який відбувається стрибкоподібне змінювання властивостей.

Термодинамічні системи (або просто системи) прийнято класифікувати за різними ознаками.

**1. За характером взаємодії з навколишнім середовищем** системи бувають:

*ізолювані*, в яких відсутні енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем. Зазвичай вважається, що абсолютно ізолюваних систем у земних умовах не існує, але у грубому наближенні як приклад ізолюваної системи можна навести термос (рис. 6.1) – за умови, що спостереження за ним ведеться дуже короткий проміжок часу;

*закриті*, що обмінюються з навколишнім середовищем лише енергією (рис. 6.2); *відкриті*, або *незамкнуті*, які обмінюються з навколишнім середовищем і речовиною і енергією (рис. 6.3).

**2. За фазовим складом** системи поділяються на:

*гомогенні*, що містять тільки одну фазу, наприклад, суміш газів, однорідний розплав солей чи розчин (рис. 6.4);

*гетерогенні*, які складаються з декількох фаз, відокремлених одна від одної поверхнею поділу (рис. 6.5), наприклад, лід і рідка вода, рідина та її пара, дві рідини, що не змішуються між собою: вода і гас.

Фазовий стан неприпустимо плутати з агрегатним станом. Ці поняття співпадають тільки для газів (наприклад, CO і CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> і NO), які повністю змішуються завдяки високій кінетичній енергії газових молекул та їх неупорядкованому руху. З рідким агрегатним станом справа виглядає інакше. При змішуванні водних розчинів речовин, що не

взаємодіють між собою (наприклад  $\text{KOH}$  і  $\text{NaOH}$ ), вони складатимуть одну рідку фазу і будуть гомогенною системою. З іншого боку, вода і рослинна олія, хоч і перебувають в одному агрегатному стані, але уявляють собою окремі фази, що мають різний склад, різні фізичні та хімічні властивості і – головне – відділяються одна від одною межею поділу. Те ж саме стосується і твердого агрегатного стану. Так, якщо міцно притиснути один до одного графіт і алмаз – дві алотропні модифікації Карбону, вони не стануть однією фазою, оскільки мають поверхню поділу і різні кристалічні структури та, як наслідок, відрізняються за своїми властивостями.

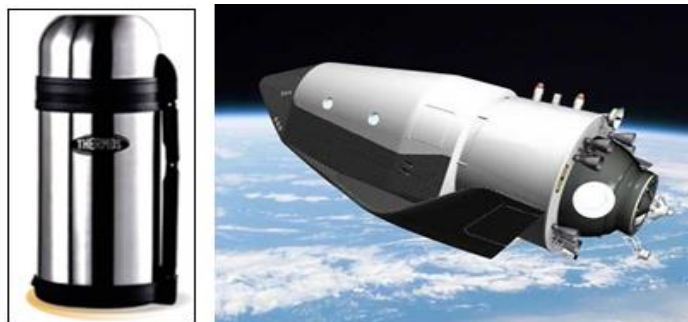


Рисунок 6.1 – Приклади умовно ізольованих систем

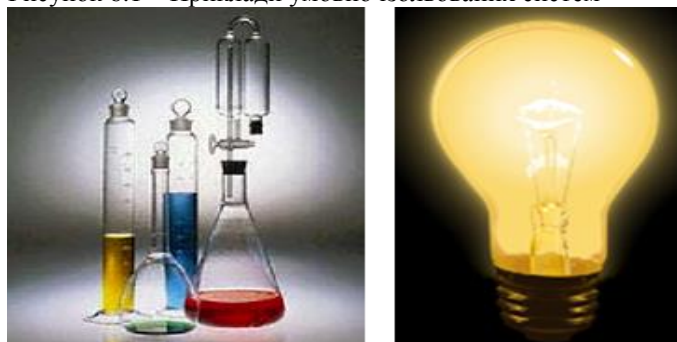


Рисунок 6.2 – Приклади закритих систем



Рисунок 6.3 – Приклади відкритих систем



*а*

*б*

Рисунок 6.4 – Приклади гомогенних систем: а) суміш газів; б) водні розчини індивідуальних солей

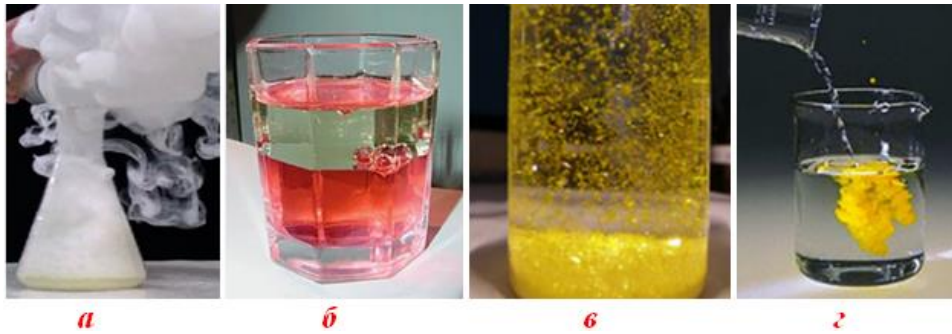


Рисунок 6.5 – Приклади гетерогенних систем: а) рідина-газ; б) рідина-рідина; в) газ-тверда фаза; г) рідина-тверда фаза

**Стан системи** описується за допомогою фізичних величин, які називаються термодинамічними параметрами.

**Термодинамічні параметри** – це певні характеристики, що мають важливі відмінні ознаки: змінювання їх величин приводить до зміни стану всієї системи.

Термодинамічні параметри, як і більшість фізичних величин, можуть бути інтенсивними чи екстенсивними. До *інтенсивних* належать такі параметри, значення яких не залежить від розміру системи, наприклад, температура, густина, концентрація, тиск. При розділі системи на декілька підсистем, у кожній зберігається однакове значення термодинамічного параметру. До *екстенсивних належать* ті термодинамічні параметри, що залежать від розміру системи. Їх значення є адитивною величиною, оскільки складається з відповідних значень окремих підсистем, наприклад: маса, об'єм, кількість речовини, потужність.

Стан системи може бути:

*рівноважним*, якщо термодинамічні параметри однакові в усіх точках системи і не змінюються самочинно протягом часу;

*нерівноважним*, якщо термодинамічні параметри з часом змінюються самочинно, тобто без витрати енергії (або виконання роботи) ззовні.

*Перехід системи із одного стану в інший, при якому змінюються термодинамічні параметри, називається **термодинамічним процесом**.*

Щоб не порушувалася термодинамічна рівновага системи з навколишнім середовищем, процес повинний здійснюватися дуже повільно, а в ідеалі – нескінченно довго. При цьому можуть змінюватися всі або окремі параметри системи. Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на типи (рис. 6.6):

*ізобаричні* ( $P = \text{const}$ );

*ізохоричні* ( $V = \text{const}$ );

*ізотермічні* ( $T = \text{const}$ );

*адіабатичні* ( $Q = \text{const}$ ).

При сталості двох параметрів процес належить до *комбінованих*; це відбивається в його назві, наприклад, ізобарно-ізотермічний процес, якщо  $P, T = \text{const}$ .

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних **функцій стану**, або **характеристичних функцій**, які мають *дві основні особливості*:

їх значення не залежать від способу (або шляху) досягнення даного стану системи, а визначаються лише станом самої системи, який описується за допомогою термодинамічних параметрів. Тому змінення термодинамічних функцій) дорівнює різниці між значеннями термодинамічних параметрів у кінцевому і вихідному станах системи (змінення позначають грецькою буквою  $\Delta$  – дельта);

значення характеристичних функцій залежать від кількості (або маси) речовини, тому їх відносять до одного моля речовини.

Найчастіше застосовуються такі характеристичні функції: *внутрішня енергія U*, *ентальпія H*, *ентропія S* та *енергія Гіббса G*.

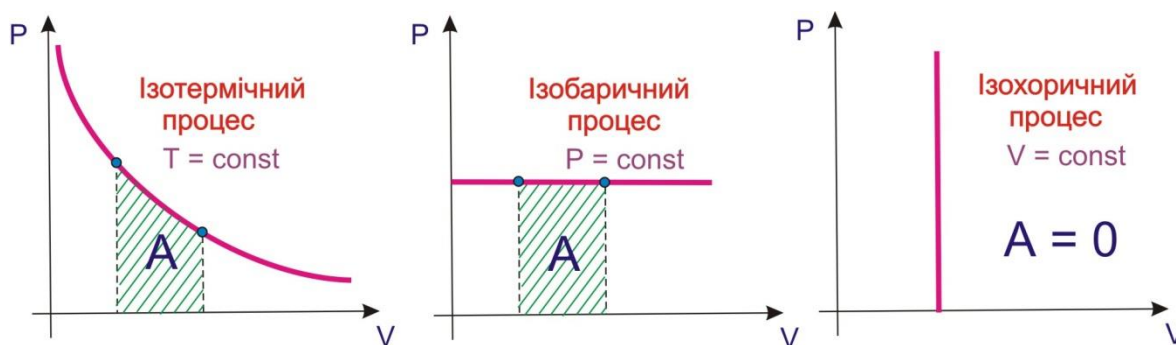


Рисунок 6.6 – Термодинамічні процеси: ізотермічний; ізобаричний; ізохоричний

## 6.2 ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням енергії у вигляді теплоти, світла, випромінювання, роботи тощо. Виділення енергії внаслідок взаємодії речовин доводить, що у них ця енергія існувала у прихованій формі ще до початку реакції. Така прихована енергія, яка звільнюється під час хімічних реакцій і при фізичних явищах (конденсація пари, кристалізація рідин) являє собою внутрішню енергію.

**Внутрішня енергія** – це функція стану, яка складається з усіх видів енергії системи (енергії руху та взаємодії молекул, атомів, ядер та інших частинок), за винятком кінетичної енергії руху системи як єдиного цілого і потенціальної енергії її положення.

Внутрішня енергія, як і будь-яка характеристична функція, залежить тільки від стану системи, тому *неможливо виміряти її абсолютне значення*, однак можна встановити її змінення  $\Delta U$  при переході системи з одного стану в інший:

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

де  $U_2$  і  $U_1$  – відповідно внутрішня енергія у кінцевому і початковому станах. Вимірюється внутрішня енергія у [кДж/моль].

Значення  $\Delta U$  додатне ( $\Delta U > 0$ ), якщо внутрішня енергія системи зростає ( $U_2 > U_1$ ), і від'ємне ( $\Delta U < 0$ ) при зменшенні внутрішньої енергії системи ( $U_2 < U_1$ ).

Між термодинамічною системою та навколишнім середовищем може відбуватися обмін енергією у вигляді теплоти і роботи.

**Теплота Q** – це енергія, що передається від одного тіла до іншого при безпосередньому контакті і залежить тільки від їх температур, але не пов'язана з перенесенням речовини.

Теплота, одержана системою, називається **підведеною** і вважається додатною ( $Q > 0$ ). І навпаки, віддана системою теплота називається **відведеною** і вважається від'ємною ( $Q < 0$ ).

Зрозуміло, що енергія більш нагрітого тіла передається у формі теплоти менш нагрітому тілу. При цьому не відбувається перенесення речовини від одного тіла до іншого.

Теплота  $Q$  є кількісною мірою хаотичного руху частинок даної системи, а робота  $A$  – кількісною мірою напрямленого руху частинок, або мірою енергії, що передається від однієї системи до іншої за рахунок переміщення речовини під дією певних сил (наприклад, гравітаційних).

**Робота  $A$**  – це енергія, що передається одним тілом іншому при їх взаємодії, не залежить від температури цих тіл і не пов'язана з передаванням теплоти.

**Додатною** вважаються робота ( $A > 0$ ), що виконується системою проти дії зовнішніх сил, а **від'ємною** ( $A < 0$ ) – робота, яку навколишнє середовище виконує щодо системи.

Теплота і робота вимірюються у кілоджоулях [кДж].

На відміну від внутрішньої енергії  $U$  теплота  $Q$  і робота  $A$  залежать від способу проведення процесу, тому вони не належать до характеристичних функцій.

Оскільки неізолювана система здатна обмінюватися з навколишнім середовищем енергією у вигляді теплоти  $Q$  і роботи  $A$ , тому змінення внутрішньої енергії  $\Delta U$  визначають за допомогою цих величин. Співвідношення між зміненням внутрішньої енергії  $\Delta U$ , теплотою  $Q$  і роботою  $A$  встановлює

**Перший закон термодинаміки:**

теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи і на її роботу над навколишнім середовищем

$$Q = \Delta U + A. \quad (6.1)$$

Перший закон термодинаміки є вираженням універсального закону збереження енергії, згідно з яким енергія не може виникати нізвідкіль і зникати нікуди, однак може перетворюватися з однієї форми на іншу.

### 6.3 ЕНТАЛЬПІЯ. ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЇ

Для більшості хімічних взаємодій, які найчастіше відбуваються за ізобаричних умов ( $P = \text{const}$ ), єдиним видом роботи є робота розширення:

$$A = P \cdot \Delta V,$$

де  $P$  – зовнішній тиск,  $\Delta V = V_2 - V_1$  – змінення об'єму системи від початкового  $V_1$  до кінцевого  $V_2$ .

З урахуванням цього вираз першого закону термодинаміки (6.1) за умов постійного тиску набуває вигляду:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (6.2)$$

Якщо замість  $\Delta U$  і  $\Delta V$  підставити відповідні значення, одержуємо:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1). \quad (6.3)$$

Сума  $(U + P \cdot V)$  позначається через  $H$  і називається *ентальпією*.

**Ентальпія** – це функція стану, що за умов постійного тиску характеризує внутрішню енергію системи та її здатність до виконання роботи.

Як й інші характеристичні функції, ентальпія залежить від кількості речовини, тому її змінення  $\Delta H$  відносять до одного моля і вимірюють у [кДж/моль].

При підстановці  $H$  у рівняння (6.3) одержуємо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (6.4)$$



Отже, в ізобаричному процесі підведена теплота дорівнює зміненню ентальпії системи.

Змінення ентальпії системи внаслідок взаємодії речовин за умов постійного тиску називається **тепловим ефектом** хімічної реакції.

Якщо у результаті реакції ентальпія системи зменшується ( $H_2 < H_1$ ,  $\Delta H < 0$ ), то зрозуміло, що теплота виділяється в навколишнє середовище, тобто перебігає *екзотермічний процес*. І навпаки, збільшення ентальпії системи ( $H_2 > H_1$ ,  $\Delta H > 0$ ) внаслідок хімічної реакції свідчить про поглинання системою теплоти з оточуючого середовища і про перебіг *ендотермічного процесу* (рис.6.7).

Згідно з першим законом термодинаміки теплота реакції не є функцією стану, оскільки залежить від способу проведення процесу, тобто від шляху переходу системи із початкового у кінцевий стан. Однак у двох випадках теплота набуває ознак характеристичної функції. По-перше, за ізобаричних умов ( $P = \text{const}$ ,  $\Delta P = 0$ ) теплота дорівнює зміненню ентальпії:

$$Q_p = \Delta H.$$

По-друге, коли система перебуває в ізохоричних умовах ( $V = \text{const}$ ,  $\Delta V = 0$ ).

При цьому другий член у рівнянні 6.2 ( $Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$ ) перетворюється на нуль і тоді теплота дорівнює зміненню внутрішньої енергії системи

$$Q_v = \Delta U + p\Delta V = \Delta U.$$

Однак хімічні реакції найчастіше відбуваються при постійному тиску, тому, крім особливо зазначених винятків, розглядають ізобаричні умови, а тепловий ефект хімічної реакції називають також *ентальпією хімічної реакції*  $\Delta H_T$ , де замість індексу  $T$  вказують температуру процесу.

Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартному стані, то тепловий ефект реакції називається *стандартною ентальпією хімічної реакції*  $\Delta H_{298}^0$ .

Стандартними умовами вважаються:  $T=298\text{K}$  (або  $t=25^\circ\text{C}$ ) і  $P=101325\text{Па}$ , а стандартні стани речовин наведені у табл. 6.1. Необхідно пам'ятати, що стандартні стани речовин не залежать від температури.

Для більшості хімічних реакцій змінення теплового ефекту відносно невелике, тому для його розрахунків можна знехтувати залежністю  $\Delta H$  від температури і вважати тепловий ефект реакції постійним, тобто  $\Delta H_T \sim \Delta H_{298}^0$ .

Ентальпію хімічної реакції  $\Delta H_{x,p}$  не слід ототожнювати з теплою  $Q$ , незважаючи на те, що їх чисельні значення можуть співпадати. Величина  $Q$  вказує на кількість теплоти, що виділилася ( $+Q$ ) чи поглинулася ( $-Q$ ) під час реакції за будь-яких умов і при будь-якій довільній кількості речовини. На відміну від теплоти  $Q$  ентальпія  $\Delta H_T$  віднесена чітко до 1 моль речовини за ізобаричних умов ( $P=\text{const}$ ). Іншою суттєвою відмінністю є знак («+» чи «-») перед величинами  $Q$  і  $\Delta H$ . Величина  $\Delta H_{x,p}$  характеризує тепловий стан реакційної

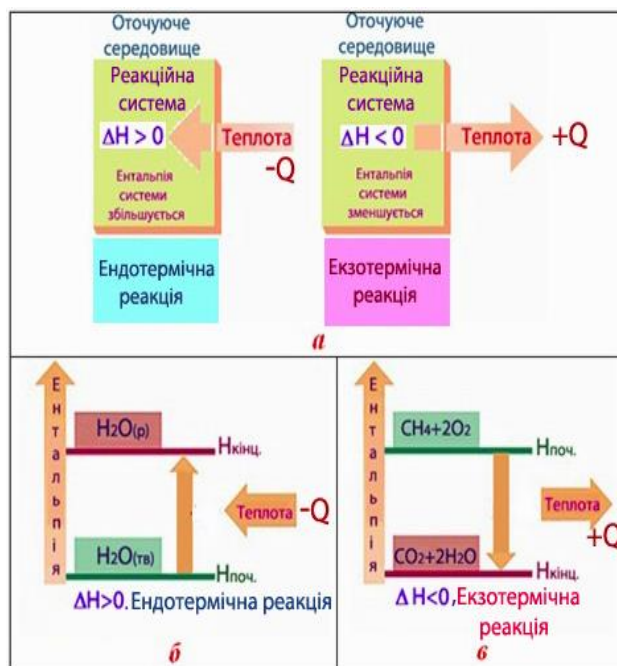


Рисунок 6.7 – Ендо- і екзотермічні реакції: а) співвідношення між знаком теплоти ( $\pm Q$ ) і змінення ентальпії ( $\pm \Delta H$ ); б) в) ендотермічний процес фазового перетворення  $\text{H}_2\text{O}_{(тв)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(р)}$ ; в) екзотермічна реакція  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



системи, а  $Q$  – оточуючого середовища. Екзотермічні реакції супроводжуються виділенням теплоти, отже тепловміст у системі зменшується ( $\Delta H_{\text{продуктів}} < \Delta H_{\text{реагентів}}$ ,  $\Delta H_{\text{х.р.}} < 0$ ), а в оточуючому середовищі, навпаки, – зростає ( $+Q$ ). А при ендотермічних реакціях спостерігається зворотна залежність: за рахунок поглинання теплоти з оточуючого середовища ентальпія системи зростає ( $\Delta H_{\text{продуктів}} > \Delta H_{\text{реагентів}}$ ,  $\Delta H < 0$ ), а теплота у середовищі зменшується ( $-Q$ ) (рис. 6.7 і 6.8).

Таблиця 6.1 – Стандартний стан речовини

Стан речовини	Ознаки стандартного стану речовин
Проста тверда речовина	Кристалічний стан
Проста рідка речовина	Хімічно чиста рідина
Газоподібна речовина	Парціальний тиск $10^5 \text{Па}$
Розчинена речовина	Концентрація 1 моль/л

Очевидно, що для обох випадків кількість теплоти і ентальпія реакції мають протилежні знаки, тому можна вивести залежність:

$$\Delta H = -Q / \nu \text{ або } Q = -\Delta H \cdot \nu, \quad (5.5)$$

де  $\nu$  – кількість речовини, моль.

На тепловий ефект реакції впливає декілька чинників, у тому числі:

агрегатний (чи фазовий) стан вихідних речовин і продуктів реакції;

температура. Для хімічних реакції змінення теплового ефекту в межах температур і тисків, що мають практичне значення, відносно невелике,

тому для не дуже точних розрахунків можна знехтувати залежністю  $\Delta H$  від температури і вважати тепловий ефект реакції постійним,  $\Delta H_T \sim \Delta H_{298}^0$ ;

умови перебігу реакції – при сталому тиску чи при сталому об'ємі.

Тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих сполук називається **ентальпією**, або **теплотою утворення цієї речовини**.

Ентальпію утворення позначають  $\Delta H_f$ , де індекс **f** походить від початкової букви англійського слова *formation*.

Ентальпію утворення простих речовин, стійких за умов  $298\text{K}$  і  $10^5 \text{Па}$ , вважають такою, що дорівнює нулю:

$$\Delta H_{\text{утв}}(\text{простої реч-ни}) = 0.$$

Якщо одна й та сама проста речовина може перебувати у різних станах, то нульове значення  $\Delta H_f$  має фаза або модифікація, найстійкіша при  $298\text{K}$  і  $10^5 \text{Па}$ , наприклад, газоподібний кисень, рідкий бром, білий фосфор, біле олово, ромбічна сірка.

Теплові ефекти реакції утворення речовин за стандартних умов називаються **стандартними ентальпіями утворення**  $\Delta H_{\text{утв.298}}^0$ , (або  $\Delta H_{f,298}^0$ ).

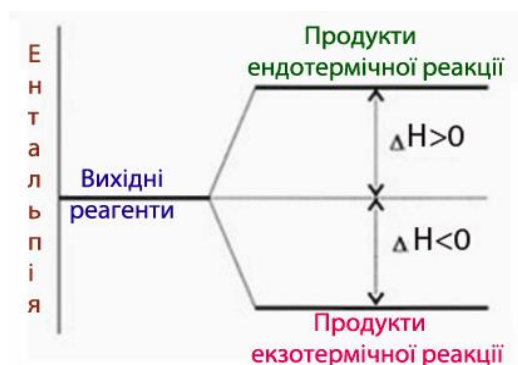


Рисунок 6.8 – Змінення ентальпії внаслідок екзо- і ендотермічної реакції

Значення стандартних теплот утворення ( $\Delta H_{f,298}^0$ ) для декількох тисяч сполук наводяться у термохімічних довідниках (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Термодинамічні функції речовин

Сполука	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
C <sub>(графіт)</sub>	0	5,7	0
C <sub>(алмаз)</sub>	1,8	2,4	2,8
CH <sub>4(г)</sub>	-74,6	186,2	-50,8
C <sub>2</sub> H <sub>2(г)</sub>	226,7	200,8	209,2
C <sub>2</sub> H <sub>4(г)</sub>	52,3	219,4	68,1
C <sub>2</sub> H <sub>6(г)</sub>	-84,7	229,5	-32,9
C <sub>6</sub> H <sub>6(г)</sub>	82,9	269,2	129,7
CH <sub>3</sub> OH <sub>(р)</sub>	-238,6	126,8	-166,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(р)</sub>	-277,0	160,7	-174,8
CS <sub>2(р)</sub>	88,7	151,0	64,4
CS <sub>2(г)</sub>	116,7	237,8	66,6
CO <sub>(г)</sub>	-110,5	197,4	-137,3
CO <sub>2(г)</sub>	-393,5	213,6	-394,4
CCl <sub>4(г)</sub>	-100,4	310,2	-58,2
CaC <sub>2(кр)</sub>	-62,8	70,3	-67,8
CaCl <sub>2(кр)</sub>	-796,3	113,8	-750,2
CaCO <sub>3(кр)</sub>	-1206,9	92,9	-1128,7
CaO <sub>(кр)</sub>	-635,5	39,7	-603,5
Ca(OH) <sub>2(кр)</sub>	-986,6	83,4	-897,5
Cl <sub>2(г)</sub>	0	223,0	0
ClO <sub>2F(г)</sub>	-49,9	217,8	-51,4
ClO <sub>2(г)</sub>	105,0	257,0	122,3
CuCO <sub>3(кр)</sub>	-595,4	88,0	-518,3
Fe <sub>(кр)</sub>	0	27,3	0
FeO <sub>(кр)</sub>	-263,7	60,8	-244,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(кр)</sub>	-821,3	90,0	-741,0
FeBr <sub>2(кр)</sub>	-251,4	140,0	-239,6
FeBr <sub>3(кр)</sub>	-269,0	184,1	-246,2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(кр)</sub>	-1117,1	146,2	-1014,2
H <sub>2(г)</sub>	0	130,6	0
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,8	188,7	-228,6
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285,8	70,1	-237,2
HCl <sub>(г)</sub>	-91,8	186,8	-94,8
HCl <sub>(р)</sub>	-166,9	56,5	-131,2
HBr <sub>(р)</sub>	-131,3	83,3	-107,1
HF <sub>(г)</sub>	-270,9	173,7	-272,8
I <sub>2(г)</sub>	62,4	260,6	19,4
I <sub>2</sub> O <sub>5(г)</sub>	-761,5	-	-
H <sub>2</sub> S <sub>(г)</sub>	-21,0	205,1	-33,8
H <sub>2</sub> SO <sub>3(р)</sub>	-635,5	-29,3	-485,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4(р)</sub>	-811,3	156,9	-690,1
N <sub>2(г)</sub>	0	191,5	0
NH <sub>3(г)</sub>	-46,2	192,6	-16,7
NH <sub>4</sub> Cl <sub>(кр)</sub>	-314,2	95,8	-203,2
NH <sub>4</sub> OH <sub>(р)</sub>	-98,3	167,4	-23,4
N <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	82,0	220,0	104,2
NO <sub>(г)</sub>	90,2	210,6	86,6
NO <sub>2(г)</sub>	33,5	240,2	51,8
N <sub>2</sub> O <sub>4(г)</sub>	11,1	304,4	99,7
NaOH <sub>(р)</sub>	-470,0	48,1	-419,2
NaOH <sub>(кр)</sub>	-425,6	64,2	-380,4
NaCl <sub>(кр)</sub>	-410,9	70,4	-384,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3(кр)</sub>	-1131,0	136,4	-1047,5

Na <sub>2</sub> SO <sub>4(кр)</sub>	-1384,6	149,4	-1266,8
O <sub>2(г)</sub>	0	205,5	0
O <sub>3(г)</sub>	142,3	238,8	162,8
S <sub>(г)</sub>	0	31,9	0
SO <sub>2(г)</sub>	-296,9	248,1	-300,2
PCl <sub>5(г)</sub>	-374,9	364,5	-305,4
PCl <sub>3(г)</sub>	-287,0	311,7	-268,0
PbO <sub>(кр)</sub>	-219,3	66,2	-189,1
PbO <sub>2(кр)</sub>	-276,6	74,9	-218,3
Ti <sub>(кр)</sub>	0	30,6	0
TiO <sub>2(кр)</sub>	-943,9	50,3	-888,6
ZnO <sub>(кр)</sub>	-350,6	43,6	-320,7
ZnS <sub>(кр)</sub>	-205,4	57,7	-200,7
ZnCl <sub>2(кр)</sub>	-415,1	111,5	-369,4

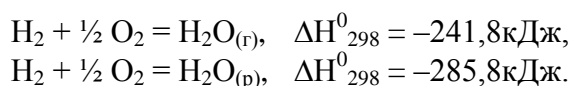
## 6.4 ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ

**Термохімія** – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

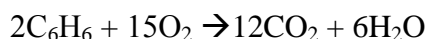
Для термохімічних розрахунків використовують *термохімічні рівняння*.

**Термохімічними** називаються *рівняння реакцій*, в яких вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і тепловий ефект реакції.

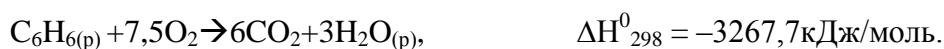
Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: *г* – газоподібний, *р* – рідкий, *т* – твердий, *кр* – кристалічний, *р-н* – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 298 К, то їх можна не зазначати. Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у вигляді відповідного термохімічного рівняння, наприклад, утворення із простих речовин водяної пари і рідкої води:



Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте за допомогою коефіцієнтів перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини, тобто  $\Delta\text{H}^0_{298}$  відносять до одного моля. У цих рівняннях дозволяється використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися у кДж/моль переважно для однієї з вихідних або кінцевих речовин, наприклад, хімічному рівнянню реакції



відповідає термохімічне рівняння, в якому відображається згоряння 1 моль бензену, вказуються агрегатні стани речовин, використовуються дробові коефіцієнти та наводиться тепловий ефект:



При термохімічних розрахунках слід пам'ятати **перший закон термохімії**, відомий ще під назвою **закон Лавуазьє-Лапласа** (1784 р.), який спочатку був сформульований так: «При розкладанні складної сполуки на прості поглинається (чи виділяється) стільки теплоти,

скільки її виділяється (чи поглинається) при утворенні такої ж кількості складної сполуки із простих».

Сучасне формулювання **першого закону термодинаміки**:

Ентальпія утворення складної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладання, взятій з протилежним знаком.

$$\Delta H_{\text{утв. (складн. реч-ни)}}^0 = -\Delta H_{\text{розкл. (складн. реч-ни)}}^0$$

Наприклад,  $\Delta H_{\text{утв. (H}_2\text{O}_{(г)})}^0 = -\Delta H_{\text{розкл. (H}_2\text{O}_{(г)})}^0$ .

Незалежність теплоти хімічної реакції від шляху процесу за ізобарно-ізотермічних умов ( $P, T = \text{const}$ ) була встановлена на основі експериментальних досліджень і має назву **закону Гесса**, або **другого закону термодинаміки**:

тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її перебігу, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції.

Якщо уявити, що від реагентів із початкового стану (рис.6.9) можна перейти до продуктів реакції у кінцевий стан декількома шляхами через різні проміжні стадії, кожна з яких має власний тепловий  $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots, \Delta H_8$ , то відповідно до закону Гесса, тепловий ефект  $\Delta H_1$  прямого переходу від початкового стану в кінцевий пов'язаний з тепловими ефектами інших переходів рівністю:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = \Delta H_7 + \Delta H_8$$

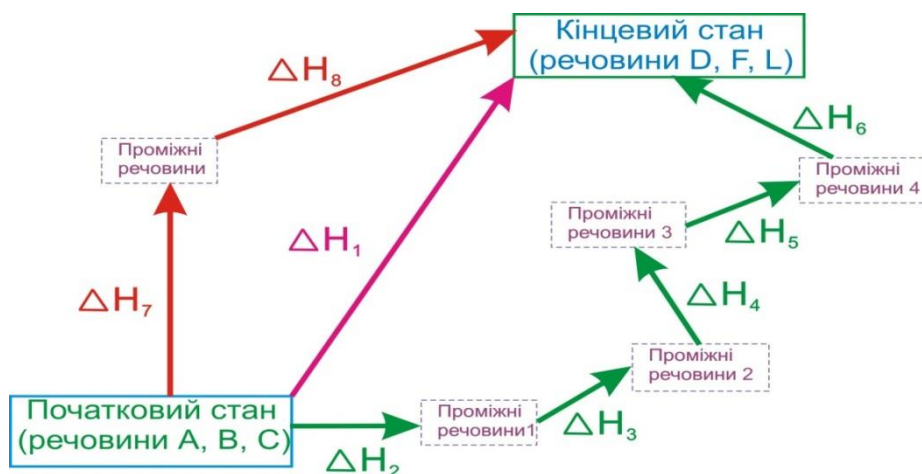


Рисунок 6.9 – Ілюстрація до закону Гесса для реакції  $A + B + C = D + F + L$

Аналогічна залежність справедлива і для фазових перетворень, наприклад (рис. 6.10), від твердого стану речовина може перейти у газоподібний внаслідок або безпосередньої сублімації, або послідовного протікання процесів плавлення і випаровування речовини. При цьому теплові ефекти перетворень співвідносяться згідно із законом Гесса:

$$\Delta H_{\text{сублімації}} = \Delta H_{\text{плавлення}} + \Delta H_{\text{випаровування}}$$

Закон Гесса використовують для багатьох хімічних розрахунків, у тому числі для обчислення теплових ефектів реакцій, які технічно складно чи зовсім неможливо встановити експериментально. Наприклад, перейти від графіту і  $O_2$  до Карбон (IV) оксиду можна двома способами (рис.6.11): або через проміжну стадію утворення CO і подальшого його доокиснення за рівняннями

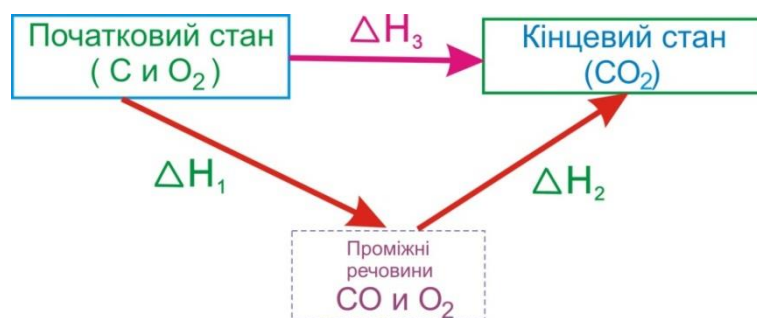
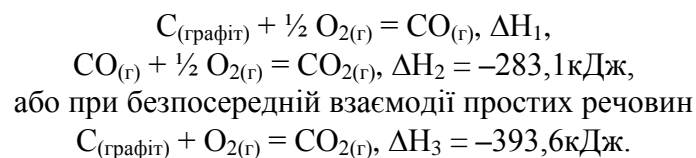
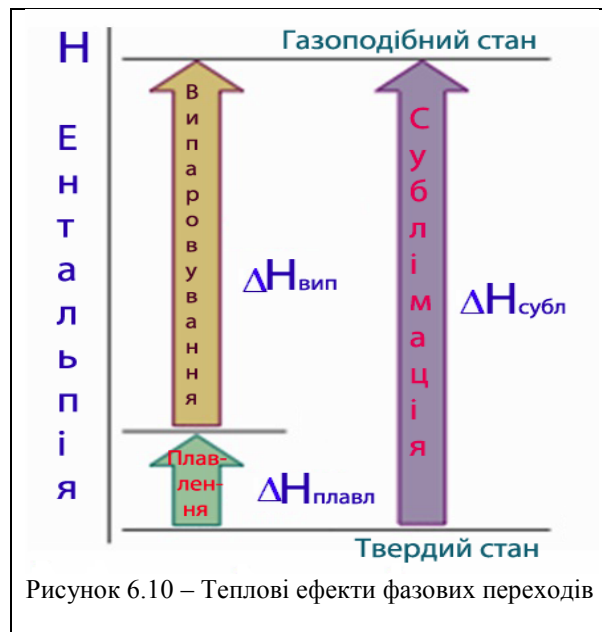


Рисунок 6.11 – Теплові ефекти реакцій утворення CO<sub>2</sub> двома способами

Згідно з законом Гесса тепловий ефект утворення CO<sub>2</sub> з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO<sub>2</sub> через проміжну стадію:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти  $\Delta H_2$  і  $\Delta H_3$ , а тепловий ефект  $\Delta H_1$ , виміряти який надзвичайно складно, обчислюють:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -393,6 - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж}.$$

Із закону Гесса випливають важливі наслідки.

**Перший наслідок закону Гесса:**

тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, взятому з протилежним знаком (рис.6.12):

$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{зворотн}}.$$

Отже, закон Гесса доводить, що яким би шляхом не перебігала реакція, її тепловий ефект буде однаковим, якщо при цьому не змінюється кінцевий і вихідний стани системи. Другий наслідок закону Гесса дає можливість розрахувати ентальпію хімічної реакції.

### Другий наслідок закону Гесса:

ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

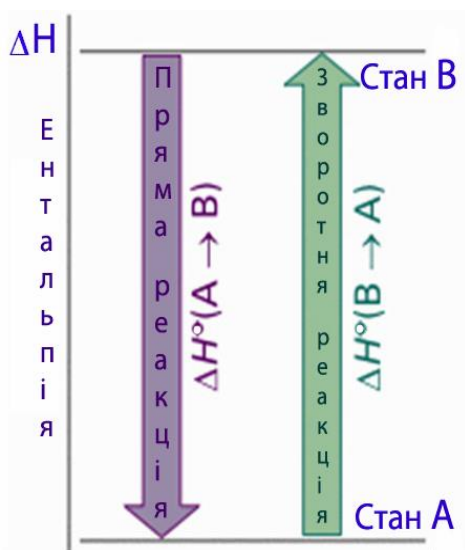
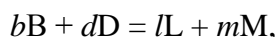


Рисунок 6.12 – Перший наслідок закону Гесса

Для реакції загального вигляду



де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами  $b$ ,  $d$ ,  $l$ ,  $m$  – коефіцієнти перед ними, тепловий ефект обчислюється на основі другого наслідку закону Гесса:

$$\Delta H^0_{x.p} = l\Delta H^0_{f,L} + m\Delta H^0_{f,M} - b\Delta H^0_{f,B} - d\Delta H^0_{f,D}. \quad (6.6)$$

На основі закону Гесса можна розрахувати ентальпію утворення будь-якої речовини, якщо відомі ентальпії утворення усіх інших речовин і ентальпія хімічної реакції, наприклад, ентальпія утворення складної сполуки M обчислюється так:

$$\Delta H^0_{f,M} = (\Delta H^0_{x.p} - l\Delta H^0_{f,L} + d\Delta H^0_{f,D} + b\Delta H^0_{f,B}) / m.$$

Оскільки ентальпія хімічної реакції є наслідком руйнування одних хімічних зв'язків і утворення інших, то за відомими значеннями енергії хімічних зв'язків можна обчислити ентальпію хімічної реакції або за відомою ентальпією – енергію зв'язку.

Перебіг хімічних реакцій дуже часто супроводжується фазовими чи поліморфними перетвореннями, які супроводжуються енергетичними ефектами. Процеси переходу твердого тіла у рідину (плавлення) і газ (сублімація), рідини у газ (пароутворення), кристалічного стану в аморфний, менш стійкої модифікації у більш стійку є ендотермічними. Зворотні процеси – кристалізації, конденсації, переходу аморфного стану до кристалічного – протікають екзотермічно. Теплові ефекти фазових та поліморфних перетворень, як правило, суттєво менші, ніж теплові ефекти хімічних реакцій.

Застосування закону Гесса надзвичайно поширює можливості термохімії, дозволяючи виконувати точні розрахунки ентальпій утворення цілого ряду речовин, дослідні дані для яких важко було одержати з технічних причин. На основі закону Гесса обчислюються

термодинамічні функції, що використовуються у безлічі термохімічних і термодинамічних розрахунків.

## 6.5 ЕНТРОПІЯ. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

При вивченні хімічних процесів надзвичайно важливо оцінити принципову можливість чи неможливість їх перебігу, а також напрямок і межі самочинного перебігу реакцій за даних умов.

**Самочинними** називаються такі процеси, що перебігають без підведення енергії ззовні.

Як приклади самочинних фізичних процесів можна навести передавання теплоти від нагрітого тіла холодному (рис. 6.13 а), здатність молекул газу займати весь об'єм посудини (рис. 6.13 б), а приклади хімічних реакції – утворення іржі на металах, розчинення солі у воді тощо.

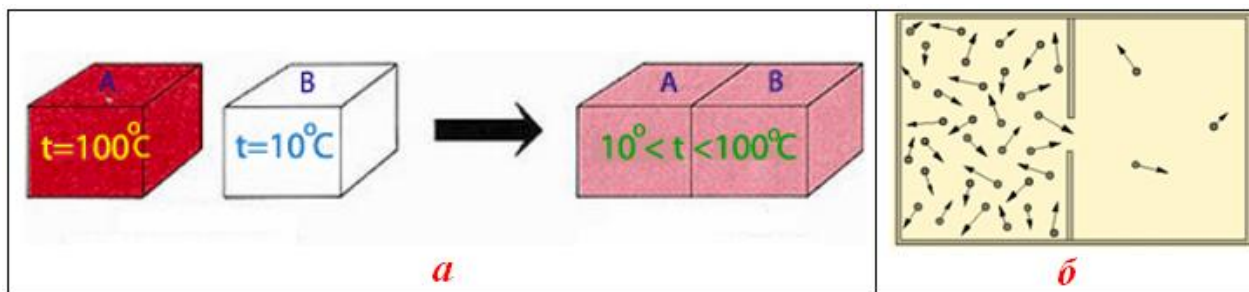


Рисунок 6.13 – Самочинні фізичні процеси

Рушійними силами самочинного перебігу процесів є два фактори: прагнення системи до мінімуму енергії; прагнення до досягнення найбільш імовірного за даних умов стану.

Перший фактор, який одержав назву *ентальпійного*, виявляється у змінненні ентальпії. Це пояснюється так: під час будь-якої хімічної реакції відбувається розрив зв'язків у молекулах вихідних реагентів, який потребує витрати енергії, і одночасно – утворення нових зв'язків у молекулах продуктів реакції, яке супроводжується виділенням енергії. Зрозуміло, що самочинно процес буде перебігати з більшою імовірністю у тому випадку, коли витрата енергії на руйнування зв'язків компенсується вирашем енергії при їх утворенні. Іншими словами, якщо енергії виділяється більше, ніж витрачається, тобто  $\Delta H_{x.p.} < 0$ .

І дійсно, безліч хімічних реакцій протікає самочинно з виділенням енергії і зниженням тепловмісту системи (екзотермічні процеси,  $\Delta H < 0$ ). Виходячи із спостережень, Бертоло (1867 р.) сформулював свою гіпотезу, відому нині як

**Принцип самочинного перебігу хімічних реакцій:**

*самочинно перебігають лише ті процеси, що супроводжуються виділенням теплоти.*

Однак, досвід свідчить, що умова  $\Delta H < 0$  не може бути вичерпним критерієм, оскільки існують і самочинні ендотермічні процеси, у яких  $\Delta H > 0$  (наприклад, розчинення  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і  $\text{KCl}$  у воді), і навпаки, деякі екзотермічні реакції за стандартних умов не здійснюються, наприклад, синтез амоніаку  $\text{NH}_3$ .

У такому разі що ж може служити рушійною силою ендотермічних реакцій і тих процесів, що не супроводжуються тепловими ефектами? Уявимо простий дослід (рис. 6.14). Якщо



через отвір сполучити дві посудини – з бурим газом  $\text{NO}_2$  і безбарвним азотом  $\text{N}_2$ , що перебувають за однакових умов (температури, тиску), то через деякий час забарвлення в обох посудинах вирівнюється. Оскільки між газами  $\text{NO}_2$  і  $\text{N}_2$  не відбувається взаємодії (зв'язки не руйнуються і не утворюються), то тепловий ефект відсутній,  $\Delta H=0$ . З цього випливає, що, ентальпійний фактор не може вважатися рушійною силою такого процесу.

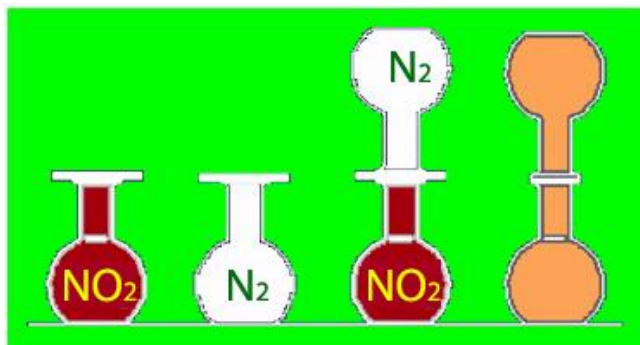


Рисунок 6.14 – Самочинне змішування бурого газу  $\text{NO}_2$  і безбарвного азоту  $\text{N}_2$

Отже, крім ентальпійного фактору, існує й інша рушійна сила самочинного перебігу процесів – це здатність частинок (молекул, йонів, атомів) до хаотичного руху, внаслідок якого система набуває *найбільш імовірного стану* і переходить із більш упорядкованого стану (індивідуальні гази) у менш упорядкований (суміш газів). Імовірність зворотного переходу в упорядкований стан, коли суміш газів самочинно розподіляється на індивідуальні гази, практично дорівнює нулю, тому що такий процес потребує затрати енергії ззовні. Описаний дослід є спрощеною ілюстрацією до загального закону природи, згідно з яким *статистичні системи* (тобто такі, що складаються з величезної кількості частинок) *завжди прагнуть досягти найбільш неупорядкованого стану*. Для оцінки ступеня неупорядкованості системи введено спеціальну термодинамічну функцію – *ентропію S*.

**Ентропія** – це термодинамічна функція, яка є мірою неупорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи.

Основною властивістю ентропії є її збільшення ( $\Delta S > 0$ ) у будь-якій замкнутій системі, що змінює свій стан у напрямку рівноваги, якій притаманні максимальна неупорядкованість частинок і найбільші значення ентропії ( $\Delta S_{\text{рівноваги}} = 0$ ).

Розглянемо ще один уявний експеримент. Нехай є ізольована система, розділена перетинкою на дві рівні частини, в одній з яких міститься чотири молекули (рис.6.15).

Якщо в деякий момент прибрати перетинку, то завдяки хаотичному руху молекул можуть виникати різні варіанти їх розподілу по обох частинах посудини. Кожний варіант – це окремих мікростан системи (табл. 6.3).

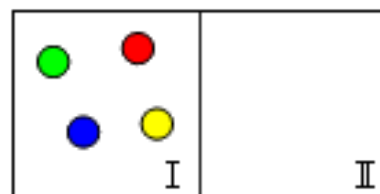


Рисунок 6.15 – Модель ізольованої системи, що розділена на дві рівні частини і містить чотири молекули

Рівномірний розподіл частинок між окремими ділянками об'єму здійснюється лише як середній за часом. У кожний даний момент внаслідок хаотичного руху спостерігається тимчасове збільшення концентрації частинок на одних ділянках об'єму і зменшення її на інших – флуктуації густини. Макроскопічний стан усієї системи в цілому може існувати при різному розподілі частинок (тобто при різних мікроскопічних станах) і буде характеризуватися мікростанами складових частин, які описуються миттєвими координатами частинок та швидкостями різних видів руху в різних напрямках

Кількість мікростанів, з яких складається даний макроскопічний стан системи, називається **термодинамічною імовірністю  $W$** .

Таблиця 6.3 – Можливі варіанти розподілу чотирьох молекул по двох половинах посудини і термодинамічна імовірність стану системи

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 = 16$$

Співвідношення кількості молекул у першій та другій половинах посудини	Можливий розподіл молекул в обох половинах посудини	Термодинамічна імовірність $W$
4:0		$W_1 = 1$
3:1		$W_2 = 4$
2:2		$W_3 = 6$
1:3		$W_4 = 4$
0:4		$W_5 = 1$

Поняття *термодинамічна імовірність* не слід плутати з поняттям *математична імовірність*. Математична імовірність  $\omega$  – це границя (*lim*) відношення числа  $n$  можливих варіантів очікуваної події до числа дослідів (чи спостережень)  $N$  при необмеженому зростанні цього числа ( $N \rightarrow \infty$ ):

$$\omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N}$$

Очевидно, що математична імовірність майже завжди має дробове значення ( $\omega < 1$ ). І тільки імовірність абсолютно достовірної події може дорівнювати одиниці. А в статистичній фізиці використовується теорема про множення імовірностей, відповідно до якої *імовірність одночасного перебігу декількох незалежних випадкових подій дорівнює добутку їх імовірностей*, тобто термодинамічна імовірність  $W_T$  виражається формулою

$$W_T = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$$

Можна підрахувати термодинамічну імовірність для розглянутої моделі (рис.6.15 і табл.6.3). Першому і п'ятому розподілу (для яких співвідношення молекул у I і II частинах системи відповідно дорівнюють 4:0 і 0:4) відповідає термодинамічна імовірність  $W_1=W_5=1$ . Для положень 2 і 4 (3:1 і 1:3):  $W_2=W_4=4$ . Для положення 3 (2:2) –  $W_3=6$ . Тоді загальний макростан системи описується термодинамічною імовірністю:

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 = 16.$$

Зрозуміло, що при розподілі чотирьох молекул газу по двох частинах системи може реалізуватися ситуація, при якій всі молекули опиняться в одній половині посудини. Зовсім інша справа, якщо система буде складатися не з чотирьох, а припустимо з  $N=10^{20}$  молекул – менше одного моля. Для такої кількості молекул імовірність зайняти тільки одну половину посудини практично дорівнює нулю. Обчислення показують, що для того, щоб всі  $N=10^{20}$  молекул одразу зібралися разом в одній половині посудини на період тривалістю лише 0,001с, необхідно проводити спостереження протягом проміжку часу, що виражається в астрономічних одиницях і дорівнює числу з тридцятьма мільярдами знаків (для довідки: за астрономічну одиницю часу прийнятий період у  $10^{13}$  років). Тобто імовірність такого розподілу фактично дорівнює нулю.

На практиці мають справу з величезним числом частинок у системі, що позначається на великих значеннях термодинамічної імовірності, тому користуються не абсолютною величиною  $W$ , а її логарифмом  $\ln W$ , який пов'язаний з ентропією залежністю:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (6.7)$$

де  $k$  – стала Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К), яка в свою чергу пов'язана з універсальною молярною сталою  $R$  і числом Авогадро  $N_A$  ( $k=R/N_A$ ). З урахуванням цього зв'язку для одного моля речовини ( $\nu = 1$  моль) рівняння (6.7) набуває вигляду:

$$S = R \ln W. \quad (6.8)$$

Із (6.8) видно, що ентропія, як і молярна стала  $R$  ( $R = 8,314$  Дж/моль·К), вимірюється у [Дж/моль·К].

*Ентропія речовини у стандартному стані називається стандартною ентропією  $S^0_{298}$ .*

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не тільки змінення ентропії  $\Delta S$ , але й її абсолютні значення. Це впливає із сформульованого Планком (1911 р.) постулату, більше відомого як

### **Третій закон термодинаміки:**

*при абсолютному нулі (0 К) ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.*

У міру віддалення від абсолютного нуля при підвищенні температури зростає енергія та швидкість руху частинок, збільшується кількість мікростанів, тому підвищується термодинамічна імовірність і, відповідно, ентропія (рис. 6.16). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється невпорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ( $\Delta S_{\text{плавл}}$ ,  $\Delta S_{\text{кип}}$ ).

Значення ентропії складним чином відображує всю сукупність властивостей сполуки. На величину ентропії речовин впливають різні фактори: агрегатний стан. Ентропія зростає при переході із твердого стану в рідкий, і особливо, у газоподібний; молекулярна маса. Ентропія збільшується із зростанням молекулярної маси у ряді близьких за властивостями речовин, наприклад, для атомарного і молекулярного кисню та озону:  $S^0_{298}(O) = 161$  Дж/моль·К;  $S^0_{298}(O_2) = 205$  Дж/моль·К;  $S^0_{298}(O_3) = 239$  Дж/моль·К; будова твердого тіла. Ентропія речовини з більш упорядкованою кристалічною ґраткою нижча за ентропію тієї самої речовини з менш упорядкованою кристалічною структурою, а ентропія

речовини в аморфному стані вища, ніж ентропія цієї речовини у кристалічному стані; *ізотопний склад*, наприклад, для важкої і звичайної води:  $S^0_{298}(\text{D}_2\text{O}) > S^0_{298}(\text{H}_2\text{O})$ ; *будова молекул*, наприклад, ентропія ізомерів нормальної будови менше, ніж розгалужених, наприклад:  $S^0_{298}(\text{ізобутану}) < S^0_{298}(\text{н-бутану})$ .

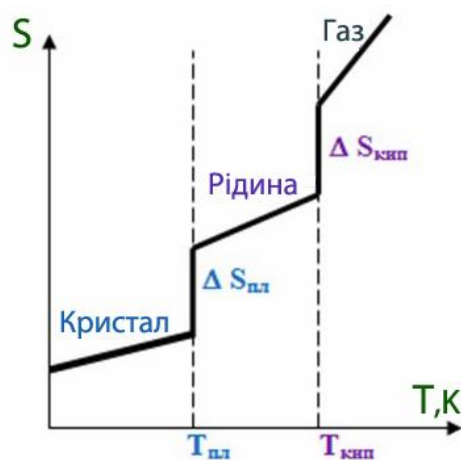


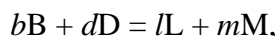
Рисунок 6.16 – Характер зміння ентропії ( $\Delta S$ ) речовини під час фазових перетворень при підвищенні температури

Ентропія  $S$  – це термодинамічна функція, тому, як і для будь-якої іншої термодинамічної функції, її зміння ( $\Delta S$ ) не залежить від шляху переходу системи з початкового у кінцевий стан, отже

Зміння ентропії  $\Delta S$  під час перебігу хімічної реакції дорівнює сумі ентропій продуктів реакції за винятком суми ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta S_{x.p} = \sum S_{f,\text{продуктів}} - \sum S_{f,\text{вих.речовин}}$$

Для реакції загального вигляду



де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами  $b, d, l, m$  – коефіцієнти перед ними, зміння ентропії системи (або просто ентропії хімічної реакції) дорівнює:

$$\Delta S = (lS_{f,L} + mS_{f,M}) - (bS_{f,B} + dS_{f,D}). \quad (6.9)$$

При якісному оцінюванні зміння ентропії реакції корисно пам'ятати правило:

*Оскільки ентропія речовини у газоподібному стані істотно вища, ніж у рідкому і твердому станах, то ентропія реакції додатна ( $\Delta S > 0$ ), якщо внаслідок процесу збільшується кількість молей газу.*

З поняттям ентропія пов'язаний другий закон термодинаміки, що має декілька формулювань. Для систем, у яких відсутній енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем, він формулюється так:

#### **Другий закон термодинаміки:**

*в ізольованих системах самочинно перебігають тільки ті процеси, що супроводжуються зростанням ентропії.*

Другий закон термодинаміки не є абсолютним законом природи, подібно до першого закону, а має *статистичний характер*, тобто поширюється лише на системи, які складаються з великої кількості частинок.

Хімічні реакції, які у більшості випадків відбуваються в неізолюваних системах, не підлягають другому закону термодинаміки. Частина процесів протікає зі зменшенням ентропії і супроводжується зменшенням внутрішньої енергії (тепловий ефект) завдяки тому, що система обмінюється енергією з навколишнім середовищем. Коли хімічні реакції відбуваються із зменшенням ентропії, то зростає ентропія навколишнього середовища. Наприклад, хімічні реакції в організмі будь-якої живої істоти супроводжуються зменшенням ентропії, тому що збільшується впорядкованість системи. Але організм одержує енергію з навколишнього середовища (повітря, харчі), внаслідок чого зростає ентропія саме навколишнього середовища.

Під час перебігу хімічних реакцій система обмінюється енергією з навколишнім середовищем, тобто вона не є ізолюваною. При цьому, як правило, змінюються і ентропія і ентальпія.

Отже, в хімічних реакціях виявляються дві тенденції. Перша пов'язана з прагненням системи до утворення міцних зв'язків між частинками і виникнення більш складних сполук, що супроводжується зниженням внутрішньої енергії системи. За ізобарно-ізотермічних умов це характеризується *ентальпійним фактором* і виражається через  $\Delta H$  (кДж/моль). Друга тенденція виявляється у прагненні до роз'єднання частинок, до безладу і зростання ентропії. Ця тенденція характеризується *ентропійним фактором* і кількісно виражається добутком абсолютної температури на ентропію  $T \cdot \Delta S$  (кДж/моль).

## 6.6 НАПРЯМЛЕНІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ЕНЕРГІЯ ГІББСА

Ентальпійний і ентропійний фактори, що відображають дві протилежні тенденції, не можуть бути вичерпним критерієм самочинного протікання процесів. Для ізобарно-ізотермічних процесів їх об'єднує функція, яка називається *енергією Гіббса* ( $\Delta G$ ) і дорівнює:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (6.10)$$

Енергія Гіббса вимірюється в [кДж/моль].

Рівняння (6.10) можна записати у вигляді:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S. \quad (6.11)$$

Із (6.11) видно, що ентальпія хімічної реакції містить дві частини. Перший член рівняння ( $\Delta G$ ) дорівнює максимальній роботі  $A_p^{\max}$ , яку може виконати система при рівноважному проведенні процесу за ізобарно-ізотермічних умов, тобто

*Енергія Гіббса* – це частина енергетичного ефекту хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу:

$$-\Delta G = A_p^{\max}. \quad (6.12)$$

Знак мінус позначає, що система здатна виконати роботу над навколишнім середовищем тільки за рахунок зменшення енергії Гіббса внаслідок реакції. Оскільки енергію Гіббса можна перетворити у роботу, то її іноді називають *вільною енергією*.

Другий член правої частини рівняння (6.11) – ентропійний фактор – являє собою частину енергетичного ефекту, яку неможливо перетворити у роботу. Ця частина розсіюється у

навколишнє середовище у вигляді теплоти, тому ентропійний фактор  $T\Delta S$  називають зв'язаною енергією.

Енергія Гіббса  $\Delta G$  є критерієм самочинного перебігу хімічної реакції, тому знак перед чисельним значенням  $\Delta G$  («+» чи «-») дозволяє зробити висновок про принципову можливість чи неможливість самочинного протікання реакції.

1. Зменшення енергії Гіббса ( $\Delta G < 0$ ) свідчить про те, що самочинний перебіг реакції у прямому напрямку за даних умов є принципово можливим (рис.6.17).

2. Збільшення енергії Гіббса ( $\Delta G > 0$ ) є умовою неможливості самочинного протікання прямої реакції за даних умов.

3. Якщо енергія Гіббса не змінюється ( $\Delta G = 0$ ), то можливе самочинне протікання реакції як у прямому, так і у зворотному напрямку, тобто система перебуває у стані рівноваги.

В стані рівноваги енергія Гіббса не змінюється, тому  $\Delta G = 0$ . З іншого боку енергія Гіббса визначається рівнянням 6.10 ( $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ). Порівнюючи обидва рівняння, неважко визначити температуру  $T_{\text{рівн}}$ , при якій наступає стан рівноваги

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S = 0,$$

тому  $\Delta H = T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S,$

звідки температура, при якій у системі наступає рівновага:

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S. \quad (6.13)$$

На основі рівняння (6.13) можна обчислити температуру, вище якої відбувається змінювання знаку енергії Гіббса на протилежний і, як наслідок, змінення напрямку протікання реакції з прямого на зворотний.

Знак енергії Гіббса  $\Delta G$  дозволяє визначити з достатньою вірогідністю напрямок самочинного перебігу будь-якої реакції за відомими значеннями  $\Delta H$  і  $\Delta S$  при певній температурі. Розглянемо декілька типових випадків (табл.6.4).

Екзотермічні реакції ( $\Delta H < 0$ ) завжди перебігають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молів газоподібних речовин і, відповідно, зростає ентропія  $\Delta S > 0$ . При цьому енергія Гіббса набуває від'ємних значень,  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ .

Якщо у результаті екзотермічної реакції ( $\Delta H < 0$ ) ентропія зменшується ( $\Delta S < 0$ ), то за умов низьких температур ентальпійний фактор переважає над ентропійним ( $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ) і  $\Delta G < 0$ , тобто реакція самочинно перебігає у прямому напрямку. Однак після досягнення рівноважної температури  $T_{\text{рівн}}$  співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів змінюється ( $|\Delta H| < |T\Delta S|$ ), а енергія Гіббса набуває додатних значень ( $\Delta G > 0$ ), тому стає неможливим самочинний перебіг прямої реакції, але перебігає зворотна реакція.

Ендотермічна реакція ( $\Delta H < 0$ ), у результаті якої зменшується ентропія ( $\Delta S < 0$ ), не може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди  $\Delta G > 0$ .

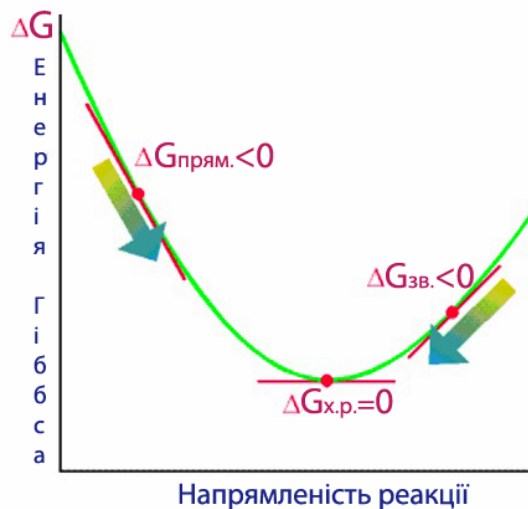


Рисунок 6.17 – Енергія Гіббса – критерій можливості самочинного перебігу реакцій: пряма реакція проходить самочинно якщо  $\Delta G < 0$ , і навпаки, при цьому неможливий самочинний перебіг зворотної реакції, для якої  $\Delta G > 0$ . За умови  $\Delta G = 0$  у реакційній системі встановлюється рівновага



Якщо внаслідок ендотермічної реакції ( $\Delta H > 0$ ) збільшується ентропія системи ( $\Delta S > 0$ ), то за низьких температур, коли  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , самочинно пряма реакція відбуватися не може ( $\Delta G > 0$ ), а за високих температур ( $T > T_{\text{рівн}}$ ) пряма реакція перебігає самочинно.

Змінення енергії Гіббса системи при утворенні одного моля сполуки із простих речовин, стійких при 298K, називається **енергією Гіббса утворення** цієї сполуки  $\Delta G_f$ . Енергія Гіббса утворення простих речовин вважається такою, що дорівнює нулю:  $\Delta G_{f(\text{прост.реч.})} = 0$ .

Таблиця 6.4 – Вплив температури на напрямок хімічних реакцій

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Напрямок перебігу реакції	Приклад реакції
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Перебіг прямої реакції можливий при будь-якій температурі	$C_{\text{графит}} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	Перебіг прямої реакції можливий при низьких температурах, а при високих – зворотної	$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Перебіг прямої реакції нездійснений при будь-якій температурі	$CO \leftarrow C_{\text{графит}} + \frac{1}{2}O_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	Перебіг прямої реакції можливий при високих температурах, а при низьких – зворотної	$CH_4 + 2H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$

Наприклад, енергія Гіббса утворення амоніаку  $\Delta G_f(NH_{3(г)})$  дорівнює енергії Гіббса реакції  $\frac{1}{2}N_2 + 3/2H_2 = NH_3$ .

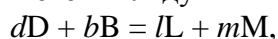
Якщо речовина і вихідні прості сполуки, з яких вона утворена, перебувають у стандартних станах (див. табл. 6.1), то енергія Гіббса утворення називається **стандартною енергією Гіббса** даної речовини  $\Delta G_f^0$ .

Як і будь-яка термодинамічна функція, енергія Гіббса є функцією стану, тому її значення не залежать від шляху протікання процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

Енергію Гіббса хімічної реакції можна обчислити як суму енергій Гіббса утворення продуктів реакції за винятком суми енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta G_{x,p} = \sum G_{f,\text{прод}} - \sum G_{f,\text{исх.вещ-в}}$$

Енергія Гіббса хімічної реакції загального вигляду



де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами  $b, d, l, m$  – коефіцієнти перед ними, змінення енергії Гіббса розраховується згідно з формулою:

$$\Delta G = l\Delta G_{f,L} + m\Delta G_{f,M} - d\Delta G_{f,D} - b\Delta G_{f,B}. \quad (6.14)$$

Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається **стандартною енергією Гіббса хімічної реакції**  $\Delta G_{x,p}^0$ , і є критерієм самочинного протікання реакції за стандартних умов для вихідних речовин і продуктів реакції.



Зв'язок між енергією Гіббса  $\Delta G$  і стандартною енергією Гіббса  $\Delta G^0$  виражається рівнянням ізоТЕРМИ Вант-Гоффа, яке для наведеної реакції записується так:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P'_L)^l \cdot (P'_M)^m}{(P'_D)^d \cdot (P'_B)^b}, \quad (6.14)$$

або:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C^l_L \cdot C^m_M}{C^d_D \cdot C^b_B}, \quad (6.15)$$

де  $P'_L, P'_M, P'_D, P'_B$  – відносні парціальні тиски відповідних речовин;  $C_L, C_M, C_D, C_B$  – концентрації розчинених речовин.

Відношення під знаками логарифмів у рівняннях (6.14) і (6.15) є константами рівноваги  $K_p$  і  $K_c$  відповідно, які кількісно характеризують стан хімічної рівноваги. Враховуючи це, для стандартних умов рівняння ізоТЕРМИ Вант-Гоффа (6.14) і (6.15) набувають вигляду:

$$\Delta G^0 = -RT \ln_p = -RT 2,303 \lg K_p, \quad (6.16)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = -RT 2,303 \lg K_c, \quad (6.17)$$

звідки можна обчислити значення константи рівноваги за даної температури  $T$ :

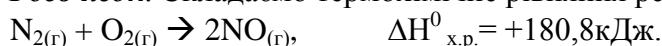
$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \quad \text{або} \quad \lg K_p = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}, \quad (6.18)$$

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \quad \text{або} \quad \lg K_c = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}. \quad (6.19)$$

## 6.7 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

**Приклад 6.1.** Визначити кількість теплоти, що поглинається при утворенні 11,2 л NO за стандартних умов, якщо тепловий ефект реакції  $\Delta H^0_{x.p.} = +180,8 \text{ кДж}$ .

**Розв'язок.** Складаємо термохімічне рівняння реакції



Обчислюємо кількість речовини NO:

$$v(\text{NO}) = V/V_M = 11,2 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,5 \text{ моль}.$$

З урахуванням рівняння (6.5), яке зв'яже довільну кількість теплоти з тепловим ефектом реакції, маємо:

$$Q = -\Delta H \cdot v = -180,8 \text{ кДж/моль} \cdot 0,5 \text{ моль} = -90,4 \text{ кДж}.$$

**Приклад 6.2.** Обчислити ентальпію конденсації водяної пари. Чи виділяється при цьому теплота?

**Розв'язок.** Термохімічне рівняння конденсації водяної пари має вигляд:



Скористаємося наслідком закону Гесса і довідниковими даними (табл. 6.2):

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(p)}) - \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241,8 - (-285,8) = +44 \text{ кДж}.$$

У результаті конденсації водяної пари ентальпія зростає ( $\Delta H^0_{298} > 0$ ), тобто система поглинає теплоту, тому процес конденсації є ендотермічним.

**Приклад 6.3.** Скласти термохімічне рівняння реакції згоряння етанолу, якщо відомо, що при спалюванні 4,6г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH виділяється 136,7 кДж теплоти.

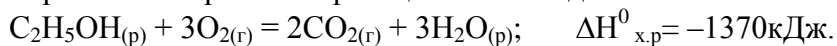
**Розв'язок.** Для складання термохімічного рівняння необхідно обчислити тепловий ефект реакції у розрахунку на 1 моль C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Знайдемо кількість речовини етанолу:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m/M = 4,6 / 46 = 0,1 \text{ моль.}$$

Відповідно до умови задачі кількість теплоти  $Q = 136,7 \text{ кДж}$ , тоді тепловий ефект реакції

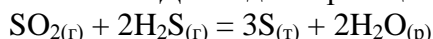
$$\Delta H = -Q / v = -137 / 0,1 = -1370 \text{ кДж/моль.}$$

Термохімічне рівняння реакції має вигляд:



**Приклад 6.4.** Обчислити тепловий ефект реакції між сульфур(IV) оксидом і сірководнем за даними ентальпій утворення речовин (кДж/моль):  $\Delta H^0_f(\text{SO}_2) = -296,9$ ;  $\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{S}) = -20,15$ ;  $\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O})_{(p)} = -285,84$ . Чи належить ця реакція до екзотермічних?

**Розв'язок.** Для заданої реакції



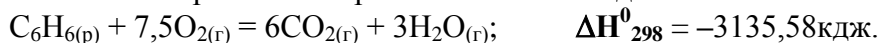
тепловий ефект обчислюється за наслідком закону Гесса:

$$\Delta H^0_{298} = 3\Delta H^0_f(\text{S}) + 2\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0_f(\text{SO}_2) - 2\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{S}) = \\ = 3 \cdot 0 + 2(-285,84) - (-296,9) - 2(-20,15) = -234,4 \text{ кДж.}$$

Оскільки в результаті реакції ентальпія системи зменшується ( $\Delta H^0_{298} < 0$ ), то відбувається виділення теплоти, отже, реакція екзотермічна.

**Приклад 6.5.** Тепловий ефект реакції згоряння 1 моль рідкого бензену з утворенням карбон діоксиду і водяної пари дорівнює  $-3135,58 \text{ кДж}$ . Написати термохімічне рівняння і обчислити ентальпію утворення C<sub>6</sub>H<sub>6(p)</sub>.

**Розв'язок.** Термохімічне рівняння має вигляд:



Згідно із законом Гесса тепловий ефект цієї реакції:

$$\Delta H^0_{298} = 6\Delta H^0_f(\text{CO}_2) + 3\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) - \Delta H^0_f(\text{C}_6\text{H}_{6(p)}) - 7,5\Delta H^0_f(\text{O}_2),$$

звідки ентальпія утворення рідкого бензену:

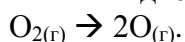
$$\Delta H^0_f(\text{C}_6\text{H}_{6(p)}) = 6\Delta H^0_f(\text{CO}_2) + 3\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) - 7,5\Delta H^0_f(\text{O}_2) - \Delta H^0_{298}.$$

Користуючись довідковими даними щодо ентальпій утворення відповідних речовин (табл.6.2), одержимо:

$$\Delta H^0_f(\text{C}_6\text{H}_{6(p)}) = 6(-393,51) + 3(-241,83) - 7,5 \cdot 0 - (-3135,58) = +49,03 \text{ кДж/моль.}$$

**Приклад 6.6.** Обчислити енергію зв'язку, або енергію дисоціації молекули O<sub>2</sub>, якщо за довідковими даними  $\Delta H^0_{f,O} = +247,5 \text{ кДж/моль}$ .

**Розв'язок.** Перебіг хімічної реакції супроводжується руйнуванням одних хімічних зв'язків і утворенням інших, тому за відомими величинами енергії зв'язків можна обчислити ентальпію хімічної реакції або, навпаки, за відомим значенням ентальпії – енергію зв'язку. Рівняння дисоціації молекули кисню на два атоми:



Виходячи з наслідку закону Гесса, знайдемо ентальпію процесу дисоціації молекули O<sub>2</sub>:

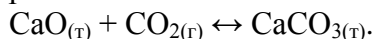
$$\Delta H^0_{\text{дис}}(\text{O}_2) = 2\Delta H^0_f(\text{O}) - \Delta H^0_f(\text{O}_2) = 2 \cdot 247,5 - 0 = +495 \text{ кДж/моль,}$$

Енергія зв'язку дорівнює тепловому ефекту дисоціації молекули на атоми:

$$E_{\text{O-O}} = E_{\text{дис}}(\text{O}_2) = \Delta H^0_{\text{дис}}(\text{O}_2).$$

**Приклад 6.7.** Визначити інтервал температур, за яких реакція  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$  протікає у прямому напрямку, а за яких – у зворотному.

**Розв'язок.** На основі довідкових даних щодо ентальпій та ентропій утворення відповідних речовин обчислимо змінення ентропії і тепловий ефект реакції



Оскільки ентропія є функцією стану, її змінення внаслідок хімічної реакції дорівнює різниці ентропій утворення продуктів реакції та вихідних речовин:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{CaCO}_3) - S_{298}^0(\text{Ca}) - S_{298}^0(\text{CO}_2) = 92,88 - 39,7 - 213,68 = -160,5 \text{ Дж/моль К} = -0,1605 \text{ кДж/моль К.}$$

Згідно із законом Гесса розрахуємо тепловий ефект:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_f^0(\text{CaCO}_3) - \Delta H_f^0(\text{Ca}) - \Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,1 \text{ кДж/моль.}$$

Для заданої реакційної системи ( $\text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3(т)}$ ) пряма реакція – екзотермічна ( $\Delta H_{298}^0 < 0$ ), вона супроводжується зменшенням ентропії ( $\Delta S_{298}^0 < 0$ ). Спираючись на дані табл.6.4, можна зробити попередній висновок, що за низьких температур ( $T < T_{\text{рівн}}$ ) самочинно буде протікати саме пряма реакція, а за високих ( $T > T_{\text{рівн}}$ ) – зворотна. Однак точнішу відповідь одержимо на підставі розрахунків енергії Гіббса. За стандартних умов ( $T = 298 \text{ К}$ ) змінення енергії Гіббса залежить від співвідношення ентальпійного і ентропійного факторів:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H - T\Delta S = -178,1 - 298(-0,1605) = -130,3 \text{ кДж/моль К.}$$

Як показують розрахунки, внаслідок реакції енергія Гіббса зменшується ( $\Delta G_{298}^0 < 0$ ), що доводить можливість самочинного перебігу реакції.

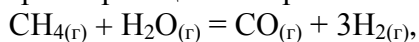
Для визначення рівноважної температури, при якій відбувається змінювання знака енергії Гіббса, скористаємося умовою  $T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S$ , і будемо вважати, що  $\Delta H_{298}^0$  і  $\Delta S_{298}^0$  мало змінюються при підвищенні температури. Тоді

$$T_{\text{рівн}} = \frac{-178,1}{-0,1605} = 1109,7 \text{ К.}$$

Отже, при температурах, нижче 1109,7К самочинно буде протікати пряма реакція, а вище 1109,7К – зворотня.

**Приклад 6.8.** На основі довідкових даних щодо значень ентропії відповідних речовин обчислити ентропію реакції конверсії метану.

**Розв'язок.** Ентропія реакції конверсії метану проходить згідно з рівнянням



Виходячи з співставлення коефіцієнтів можна якісно оцінити змінення ентропії: вона повинна зростати ( $\Delta S_{298}^0 > 0$ ), оскільки в результаті реакції утворюється більша кількість газових молекул, ніж вступає в реакцію. Це свідчить про посилення невпорядкованості системи і, як наслідок, – про збільшення ентропії. Ентропія – функція стану, тому її змінення визначається тільки початковим і кінцевим станами системи:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{CO}) + 3S_{298}^0(\text{H}_2) - S_{298}^0(\text{CH}_4) - S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,70 = +214,39 \text{ Дж / К.}$$

Як видно із прикладу, ентропія системи в результаті реакції зростає,  $\Delta S > 0$ .

## 6.8 ВИСНОВКИ

Всі хімічні процеси супроводжуються енергетичними ефектами, тобто виділенням чи поглинанням енергії, яка може виявлятися в різних формах. Дослідженням енергетичних ефектів хімічних реакцій, напрямків і можливості їх самочинного займається хімічна термодинаміка. Об'єктом вивчення хімічної термодинаміки є термодинамічна система і термодинамічний процес. уВластивості та стан системи описуються за допомогою термодинамічних параметрів (тиск, температура, об'єм, концентрація, маса, густина тощо) і термодинамічних функцій (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса). Відмінною особливістю термодинамічних функцій є незалежність їх змінення від шляху переходу системи із початкового у кінцевий стан – змінення термодинамічних функцій визначаються лише характеристиками самих станів.

Змінення термодинамічних функцій дозволяє судити про напрям самочинного перебігу реакції. Остаточним критерієм є енергія Гіббса: якщо вона зменшується ( $\Delta G < 0$ ), то за даних умов самочинний перебіг реакції принципово можливий; у тому випадку, коли енергія Гіббса не змінюється ( $\Delta G = 0$ ), система перебуває у стані рівноваги; при зростанні енергії Гіббса ( $\Delta G > 0$ ) реакція самочинно перебігати не здатна.

Хімічна термодинаміка базується на важливих законах. Перший закон термодинаміки, відповідно до якого теплота, що підводиться до системи, витрачається на прирощення її внутрішньої енергії та виконання роботи системою проти дії зовнішніх сил, є по своїй сутності фактично вираженням універсального закону природи – закону збереження енергії. Другий закон термодинаміки про можливість самочинного протікання реакцій за умови зростання ентропії, не має абсолютного характеру, а справедливий лише для ізольованих систем.

Практичні розрахунки теплових ефектів реакцій виконуються на основі законів термохімії.

## 6.9 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ»

### 6.8.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний.

№	Зміст завдання та варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Вкажіть, як називається сукупність взаємодіючих речовин, що фактично чи уявно відокремлені від оточуючого середовища. а) фаза; б) система; в) асоціат; г) реакційне середовище.	б) система
2.	Вкажіть, як називається термодинамічна система, що складається з однієї фази. а) гетерогенна; б) ізольована; в) гомогенна; г) відкрита.	в) гомогенна
3.	Вкажіть назву термодинамічної системи, яка обмінюється з навколишнім середовищем одночасно і речовиною, і енергією (теплотою). а) закрыта; б) гетерогенна; в) ізольована; г) відкрита.	г) відкрита
4.	Вкажіть назву термодинамічної системи, яка складається з двох або більше фаз. а) закрыта; б) гетерогенна; в) ізольована; г) відкрита.	б) гетерогенна
5.	Вкажіть назву термодинамічної системи, яка обмінюється з навколишнім середовищем тільки енергією (наприклад, у вигляді теплоти). а) закрыта; б) гетерогенна; в) ізольована; г) відкрита.	а) закрыта
6.	Вставте пропущене слово у визначення «Фаза – це гомогенна частина системи, що характеризується однаковими фізичними і хімічними властивостями та складом і відокремлюється від інших частин системи поверхнею поділу, при переході через який відбувається. (яке?) змінювання властивостей». а) поступове; б) монотонне; в) непомітне; г) стрибкоподібне.	г) стрибкоподібне

7.	Виберіть основну ознаку термодинамічних функцій. а) поступове збільшення їх значень при підвищенні температури; б) їх змінення не залежать від шляху (способу) переходу системи з початкового у кінцевий стан; в) їх значення не залежать від агрегатного стану речовини; г) їх обчислюють при $T = \text{const}$ .	б) їх змінення не залежать від шляху (способу) переходу системи з початкового у кінцевий стан
8.	Вкажіть назву термодинамічної функції, яка має таке визначення: <i>функція стану, що включає в себе всі види енергії системи, крім кінетичної енергії руху системи як єдиного цілого і потенційної енергії її положення.</i> а) енергія Гіббса <b>G</b> ; б) внутрішня енергія <b>U</b> ; в) ентальпія <b>H</b> ; г) ентропія <b>S</b> .	б) внутрішня енергія <b>U</b>
9.	Виберіть висловлювання, яке характеризує від'ємне змінення внутрішньої енергії ( $\Delta U < 0$ ). а) внутрішня енергія системи зростає внаслідок процесу; б) внутрішня енергія системи зменшується внаслідок процесу; в) внутрішня енергія утворюється внаслідок роботи; г) система перебуває у стані рівноваги.	б) внутрішня енергія системи зменшується внаслідок процесу
10.	Вкажіть назву терміну, яким позначається кількісна міра енергії, що передається від однієї системи до іншої за рахунок переміщення речовини під дією певних сил. а) теплота <b>Q</b> ; б) робота <b>A</b> ; в) сила <b>F</b> ; г) енергія <b>U</b> .	б) робота <b>A</b>
11.	Вкажіть, яка теплота вважається додатною. а) що виділяється системою; б) що поглинається системою; в) що утворюється внаслідок роботи; г) що витрачається при термодинамічному процесі.	б) що поглинається системою
12.	Вкажіть тип реакції, для якої $\Delta H^0_{\text{x.p}}$ має від'ємне значення. а) ендотермічна; б) екзотермічна; в) оборотна; г) обміну.	б) екзотермічна
13.	Вкажіть тип реакції, для якої $\Delta H^0_{\text{x.p}}$ має додатне значення. а) ендотермічна; б) екзотермічна; в) оборотна; г) пряма.	а) ендотермічна
14.	Вкажіть характер змінення ентальпії при ендотермічних реакціях. а) $\Delta H = \text{const}$ ; б) $\Delta H = 0$ ; в) $\Delta H > 0$ ; г) $\Delta H < 0$ .	в) $\Delta H > 0$
15.	Вкажіть, що визначає термодинамічна імовірність. а) кількість мікростанів, що складають даний макростан системи; б) характеристичну функцію; в) термодинамічний параметр; г) міру здатності системи до виконання роботи і передавання енергії.	а) кількість мікростанів, що складають даний макростан системи
16.	Вкажіть, до якої термодинамічної функції відноситься таке визначення: <i>функція стану, що характеризує міру невпорядкованості та відносну імовірність стану системи.</i> а) енергія Гіббса <b>G</b> ; б) внутрішня енергія <b>U</b> ; в) ентальпія <b>H</b> ; г) ентропія <b>S</b> .	г) ентропія <b>S</b>
17.	Вкажіть, як змінюється ентропія при переході речовини з одного агрегатного стану в інший, а також при поліморфних перетвореннях. а) поступово зростає; б) поступово зменшується; в) практично не змінюється; г) змінюється стрибкоподібно.	г) змінюється стрибкоподібно

18.	Вкажіть, яка термодинамічна функція має розмірність Дж/моль·К. а) внутрішня енергія; б) ентальпія; в) ентропія; г) енергія Гіббса.	в) ентропія
19.	Виберіть процес, внаслідок якого буде зростати ентропія. а) замерзання води; б) конденсація водяної пари; в) кристалізація розплавленої солі; г) кипіння води.	г) кипіння води
20.	Вкажіть назву процесів, які відбуваються без витрат енергії ззовні та без здійснення роботи над системою. а) ендотермічні; б) самочинні; в) гетерогенні; г) ізобаричні.	б) самочинні
21.	Виберіть формулювання другого закону термодинаміки. а) ентропія ідеального кристалу при абсолютному нулі дорівнює нулю; б) теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи та на її роботу над навколишнім середовищем; в) в ізольованих системах самочинно відбуваються тільки ті процеси, при яких ентропія зростає; г) енергія не виникає нізвідкіль і не зникає нікуди, а лише перетворюється з однієї форми на іншу.	в) в ізольованих системах самочинно відбуваються тільки ті процеси, при яких ентропія зростає
22.	Виберіть твердження щодо предмету вивчення термохімії. а) вплив температури на швидкість реакції; б) кількісні характеристики теплових ефектів; в) змінення потенціальної енергії речовин; г) здатність системи передавати теплоту.	б) кількісні характеристики теплових ефектів
23.	Виберіть правильне твердження щодо термохімічних рівнянь реакцій. а) рівняння, в яких зазначають тепловий ефект, агрегатні стани речовин, а коефіцієнти перед формулами вказують на кількість речовини; б) рівняння, в яких вказують вихідні речовини і продукти реакції; в) рівняння, які відповідають самочинним процесам; г) рівняння екзо- і ендотермічних реакцій.	а) рівняння, в яких зазначають тепловий ефект, агрегатні стани речовин, а коефіцієнти перед формулами вказують на кількість речовини
24.	Виберіть формулювання закону Гесса. а) теплові ефекти прямої та зворотної реакцій є однаковими за величиною, але протилежними за знаками; б) ентальпія утворення речовини дорівнює ентальпії її розкладу, взятій з протилежним знаком; в) тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами ентальпій утворення продуктів реакції та вихідних речовин; г) тепловий ефект реакції не залежить від шляху перебігу реакції, а визначається лише складом і станом вихідних речовин і продуктів реакції.	г) тепловий ефект реакції не залежить від шляху перебігу реакції, а визначається лише складом і станом вихідних речовин і продуктів реакції
25.	Вкажіть, для яких речовин ентальпія утворення за стандартних умов дорівнює. а) простих; б) для складних; в) газоподібних; г) рідких.	а) простих
26.	Вкажіть назву частини теплового ефекту, яку можна перетворити на роботу. а) внутрішня енергія; б) ентальпія; в) ентропія; г) енергія Гіббса.	г) енергія Гіббса

27.	Обчисліть теплоту конденсації 36 г водяної пари, використовуючи наведене термохімічне рівняння процесу. $\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ , $\Delta H^0_{298} = +44$ кДж. а) виділиться 88 кДж теплоти; б) виділиться 44 кДж теплоти; в) поглинеться 88 кДж теплоти; г) поглинеться 44 кДж теплоти.	в) поглинеться 88 кДж теплоти
28.	Вкажіть тепловий ефект хімічної реакції, що перебігає у прямому напрямі і має: $\Delta S < 0$ і $\Delta G < 0$ . а) $\Delta H = \text{const}$ ; б) $\Delta H = 0$ ; в) $\Delta H \gg 0$ ; г) $\Delta H \ll 0$ .	г) $\Delta H \ll 0$
29.	Виберіть формулу для розрахунку теплового ефекту хімічної реакції ( $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$ ) горіння 1 моль етану $\text{C}_2\text{H}_6$ : $\text{C}_2\text{H}_{6(г)} + 7/2\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ , $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = ?$ а) $(\Delta H^0_{\text{f,CO}_2} + \Delta H^0_{\text{f,H}_2\text{O}}) - (\Delta H^0_{\text{f,C}_2\text{H}_6} + \Delta H^0_{\text{f,O}_2})$ ; б) $(\Delta H^0_{\text{f,C}_2\text{H}_6} + \Delta H^0_{\text{f,O}_2}) - (\Delta H^0_{\text{f,CO}_2} + \Delta H^0_{\text{f,H}_2\text{O}})$ ; в) $(2\Delta H^0_{\text{f,CO}_2} + 3\Delta H^0_{\text{f,H}_2\text{O}}) - \Delta H^0_{\text{f,C}_2\text{H}_6}$ ; г) $(\Delta H^0_{\text{f,C}_2\text{H}_6} + 7/2\Delta H^0_{\text{f,O}_2}) - (2\Delta H^0_{\text{f,CO}_2} + 3\Delta H^0_{\text{f,H}_2\text{O}})$ .	в) $(2\Delta H^0_{\text{f,CO}_2} + 3\Delta H^0_{\text{f,H}_2\text{O}}) - \Delta H^0_{\text{f,C}_2\text{H}_6}$
30.	Вкажіть термохімічне рівняння реакції горіння етилового спирту, якщо при згорянні його кількості 1 моль виділяється 1366,87 кДж теплоти. а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ , $\Delta H^0 = -1366,87$ кДж; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ , $\Delta H^0 = +1366,87$ кДж; г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)} + 3\text{H}_2\text{O} + 1366,87$ кДж.	б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ , $\Delta H^0 = -1366,87$ кДж;
31	Обчисліть кількість теплоти, що виділиться при утворенні 9 г води, якщо термохімічне рівняння має вигляд: $\text{H}_2(г) + 1/2 \text{O}_2(г) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(р)$ , $\Delta H^0_3 = -285,8$ кДж. а) 66,6кДж; б) 142,9кДж; в) 71,45кДж; г) 123,56кДж.	б) 142,9кДж;
32.	Виберіть формулу для розрахунку ентальпії утворення $\text{NO}(г)$ , використовуючи термохімічне рівняння $4\text{NH}_3(г) + 5\text{O}_2(г) \rightarrow 4\text{NO}(г) + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ ; $\Delta H^0_{298} = -904,74$ кДж, если і відомі значення ентальпій утворення інших речовин у реакції. а) $\Delta H^0_{\text{f,NO}} = \Delta H^0_{298} - \Delta H^0_{\text{f,NH}_3} - \Delta H^0_{\text{f,O}_2}$ ; б) $\Delta H^0_{\text{f,NO}} = \Delta H^0_{298} - 4\Delta H^0_{\text{f,NH}_3} - 6\Delta H^0_{\text{f,H}_2\text{O}} - 5\Delta H^0_{\text{f,O}_2}$ ; в) $\Delta H^0_{\text{f,NO}} = 1/4 \Delta H^0_{298} - \Delta H^0_{\text{f,NH}_3} - 1,5\Delta H^0_{\text{f,H}_2\text{O}} - 5,4 \Delta H^0_{\text{f,O}_2}$ ; г) $\Delta H^0_{\text{f,NO}} = \Delta H^0_{298} - 6/4\Delta H^0_{\text{f,H}_2\text{O}} - \Delta H^0_{\text{f,NH}_3} - 5/4\Delta H^0_{\text{f,O}_2}$	г) $\Delta H^0_{\text{f,NO}} = \Delta H^0_{298} - 6/4\Delta H^0_{\text{f,H}_2\text{O}} - \Delta H^0_{\text{f,NH}_3} - 5/4\Delta H^0_{\text{f,O}_2}$
33.	Виберіть формулу для розрахунку ентальпії утворення метану $\text{CH}_4(г)$ , використовуючи такі термохімічні рівняння: $\text{CH}_4(г) + 2\text{O}_2(г) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{CO}_2(г)$ , $\Delta H_{\text{I}}$ ; $\text{H}_2(г) + 1/2 \text{O}_2(г) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ , $\Delta H_{\text{II}}$ ; $\text{C}_{(к)} + \text{O}_2(г) \rightarrow \text{CO}_2(г)$ , $\Delta H_{\text{III}}$ . а) $\Delta H_{\text{f,CH}_4} = 2\Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{III}} - \Delta H_{\text{I}}$ ; б) $\Delta H_{\text{f,CH}_4} = \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{III}}$ ; в) $\Delta H_{\text{f,CH}_4} = \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{I}} - 2\Delta H_{\text{III}}$ ; г) $\Delta H_{\text{f,CH}_4} = \Delta H_{\text{I}} + 2\Delta H_{\text{II}} - \Delta H_{\text{III}}$	а) $\Delta H_{\text{f,CH}_4} = 2\Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{III}} - \Delta H_{\text{I}}$
34.	Виберіть правильне твердження щодо взаємодії 0,5 моль заліза з еквівалентною кількістю сірки, використовуючи таке термохімічне рівняння: $\text{Fe}_{(г)} + \text{S}_{(г)} \rightarrow \text{FeS}_{(г)}$ ; $\Delta H^0_{298} = -100,3$ кДж. а) виділиться 100,3 кДж; б) поглинеться 100,3 кДж; в) поглинеться 50,15 кДж; г) виділиться 50,15 кДж	г) виділиться 50,15 кДж
35.	Виберіть правильне твердження щодо розкладу 2 моль амоніаку, використовуючи значення ентальпії утворення амоніаку $\Delta H^0_{\text{f,NH}_3} = -46,2$ кДж/моль. а) виділиться 46,2 кДж; б) поглинеться 46,2 кДж; в) поглинеться 92,4 кДж; г) виділиться 92,4 кДж.	в) поглинеться 92,4 кДж



36.	Виберіть ряд, у якому з кожної пари запропонованих речовин наведено формули речовини з найбільшим значенням ентропії. H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub> або H <sub>2</sub> O <sub>(т)</sub> ; SO <sub>2(г)</sub> або SO <sub>3(г)</sub> ; CH <sub>4(г)</sub> або C <sub>8</sub> H <sub>8(г)</sub> ; C <sub>(графіт)</sub> або C <sub>(алмаз)</sub> ? а) H <sub>2</sub> O <sub>(т)</sub> , SO <sub>2(г)</sub> , CH <sub>4(г)</sub> , C <sub>(алмаз)</sub> ; б) SO <sub>2(г)</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>(т)</sub> , C <sub>(графіт)</sub> , CH <sub>4(г)</sub> ; в) H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub> , SO <sub>3(г)</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>8(г)</sub> , C <sub>(графіт)</sub> ; г) SO <sub>2(г)</sub> , CH <sub>4(г)</sub> , C <sub>(алмаз)</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>(т)</sub> .	в) H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub> , SO <sub>3(г)</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>8(г)</sub> , C <sub>(графіт)</sub>
37.	Вкажіть, змінення якої термодинамічної функції є критерієм можливості самочинного перебігу процесу. а) $\Delta H < 0$ ; б) $\Delta U > 0$ ; в) $\Delta S > 0$ ; г) $\Delta G < 0$ .	г) $\Delta G < 0$
38.	Виберіть правильне твердження щодо стану системи, для якої термохімічне рівняння має такий вигляд: A <sub>(г)</sub> + B <sub>(г)</sub> $\rightleftharpoons$ AB <sub>(г)</sub> ; $\Delta H = -100$ кДж, якщо вона перебуває за температури 1000 К і зміна ентропії для неї становить $\Delta S = -100$ Дж/К. а) рівновагу зміщено у бік прямої реакції; б) рівновагу зміщено у бік зворотної реакції; в) система знаходиться у стані рівноваги; г) ніяких процесів у системі відбуватися не буде.	в) система знаходиться у стані рівноваги

### 6.9.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання та варіанти відповідей	Правильні відповіді
1.	Виберіть термодинамічні функції. а) внутрішня енергія; б) теплота; в) робота; г) енергія Гіббса.	а) внутрішня енергія; г) енергія Гіббса
2.	Виберіть екстенсивні величини. а) внутрішня енергія; б) об'єм; в) температура; г) густина.	а) внутрішня енергія; б) об'єм
3.	Виберіть інтенсивні величини. а) маса; б) кількість речовини; в) температура; г) густина.	в) температура; г) густина
4.	Виберіть системи, що можуть обмінюватися енергією з навколишнім середовищем. а) ізольована; б) відкрита; в) замкнена; г) рівноважна.	б) відкрита; в) замкнена
5.	Вкажіть величини, що відносяться до термодинамічних параметрів. а) внутрішня енергія; б) тиск; в) температура; г) робота.	б) тиск; в) температура
6.	Які термодинамічні процеси проходять за умов незмінності кількості теплоти і при постійній температурі? а) адіабатичний; б) ізохоричний; в) ізобаричний; г) ізотермічний.	а) адіабатичний; г) ізотермічний.
7.	Вкажіть характеристики, які не належать до термодинамічних функцій. а) внутрішня енергія; б) енергія Гіббса; в) робота; г) теплота.	в) робота; г) теплота
8.	Вкажіть, які термодинамічні функції мають розмірність кДж/моль. а) внутрішня енергія; б) ентальпія; в) ентропія; г) енергія Гіббса.	а) внутрішня енергія; б) ентальпія; г) енергія Гіббса

9.	Вкажіть речовини, для яких значення стандартної ентальпії утворення дорівнює нулю. а) $\text{NaOH}_{(кр)}$ ; б) $\text{P}_{(червоний)}$ ; в) $\text{FeS}_{(т)}$ ; г) $\text{Br}_{2(ж)}$ .	б) $\text{P}_{(червоний)}$ ; г) $\text{Br}_{2(ж)}$
10.	Вкажіть речовини, для яких значення стандартної ентальпії утворення <b>не</b> дорівнює нулю. а) $\text{CO}_{2(г)}$ ; б) $\text{Br}_{2(г)}$ ; в) $\text{NH}_{3(г)}$ ; г) $\text{C}_2\text{H}_{6(г)}$ .	а) $\text{CO}_{2(г)}$ ; в) $\text{NH}_{3(г)}$ ; г) $\text{C}_2\text{H}_{6(г)}$
11.	Вкажіть чинники, які впливають на значення ентропії. а) агрегатний стан; б) молекулярна маса; в) ізотопний склад; г) будова молекул.	а) агрегатний стан; б) молекулярна маса; в) ізотопний склад; г) будова молекул
12.	Виберіть символи, для позначення зміни термодинамічних функцій. а) $\Delta Q$ ; б) $\Delta H$ ; в) $\Delta V$ ; г) $\Delta U$ .	б) $\Delta H$ ; г) $\Delta U$ .
13.	Виберіть ендотермічні процеси. а) плавлення; б) кристалізація; в) випаровування; г) перехід з кристалічної модифікації в аморфну.	а) плавлення; в) випаровування; г) перехід з кристалічної модифікації в аморфну
14.	Виберіть екзотермічні процеси. а) конденсація; б) перехід з аморфної модифікації в кристалічну; в) сублімація; г) пароутворення.	б) перехід з аморфної модифікації в кристалічну; в) сублімація; г) пароутворення
15.	Виберіть твердження щодо теплового ефекту хімічної реакції. а) залежить від проміжних стадій; б) залежить від агрегатного стану речовин; в) не залежить від початкового і кінцевого стану системи; г) залежить від початкового і кінцевого стану системи.	б) ) залежить від агрегатного стану речовин; г) залежить від початкового і кінцевого стану системи.
16.	Вкажіть характеристики, які необхідно зазначати у термохімічних рівняннях реакцій. а) температура реакції; б) величина теплового ефекту; в) фазовий стан речовин; г) ентальпії утворення речовин.	б) величина теплового ефекту; в) фазовий стан речовин

### 6.9.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ.

1. Встановіть відповідність між позначенням термодинамічної функції та її назвою:

Шифр	Позначення	Номер відповіді	Термодинамічна функція	Правильна відповідь
А	<b>S</b>	1	Внутрішня енергія	А –3
Б	<b>G</b>	2	Ентальпія	Б –4
В	<b>U</b>	3	Ентропія	В –1
Г	<b>H</b>	4	Енергія Гіббса	Г –2

2. Встановіть відповідність між позначенням термодинамічної функції та її характеристикою:

Шифр	Позначення	Номер відповіді	Термодинамічна функція	Правильна відповідь
А	<b>S</b>	1	Критерій можливості самочинного перебігу реакції	А –2
Б	<b>G</b>	2	Міра неупорядкованості системи	Б –1
В	<b>U</b>	3	Тепловміст системи	В –4
Г	<b>H</b>	4	Сумарна енергія всіх видів руху частинок системи	Г –3

3. Встановіть відповідність між умовою перебігу термодинамічного процесу та його назвою:

Шифр	Умова перебігу процесу	Номер відповіді	Назва процесу	Правильна відповідь
А	$T = \text{const}$	1	ізохоричний	А –3
Б	$Q = 0$	2	ізобаричний	Б –4
В	$V = \text{const}$	3	ізотермічний	В –1
Г	$P = \text{const}$	4	адіабатичний	Г –2

4. Встановіть відповідність між типом термодинамічної системи та її ознаками:

Шифр	Тип системи	Номер відповіді	Ознака системи	Правильна відповідь
А	Відкрита	1	Відсутній обмін з навколишнім середовищем енергією та масою	А –3
Б	Ізольована	2	Можлива тільки теплопередача у зовнішнє середовище	Б –1
В	Гетерогенна	3	Відбувається обмін з навколишнім середовищем енергією та масою	В –4
Г	Закрита	4	Складається з однієї речовини, яка одночасно перебуває у твердому і рідкому агрегатному стані	Г –2

5. Встановіть відповідність між типом системи та її описом:

Шифр	Тип системи	Номер відповіді	Опис системи	Правильна відповідь
А	Закрита	1	Термос із льодом;	А –2
Б	Гомогенна	2	Грілка з гарячою водою;	Б –4
В	Гетерогенна	3	Пробірка, в якій перебігає реакція: $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \rightarrow 2\text{NaHSO}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$	В –3
Г	Ізольована	4	Скляна посудина, в якій відбувається процес: $\text{H}^+_{(\text{p})} + \text{OH}^-_{(\text{p})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$	Г –1

6. Встановіть відповідність між назвою закону і його формулюванням:

Шифр	Назва закону	Номер відповіді	Формулювання закону	Правильна відповідь
А	Перший закон термодинаміки	1	Тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її протікання, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції	А – 3
Б	Закон Гесса	2	Тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції з протилежним знаком	Б – 1
В	Перший наслідок закону Гесса	3	Теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення внутрішньої енергії та здійснення роботи	В – 2
Г	Другий наслідок закону Гесса	4	Ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів	Г – 4

7. Встановіть відповідність між назвою закону і його визначенням:

Шифр	Назва закону	Номер відповіді	Формулювання закону	Правильна відповідь
А	Закон Гесса	1	В ізольованих системах самочинно відбуваються процеси, які супроводжуються зростанням ентропії	А – 4
Б	Перший закон термодинаміки	2	Ентропія ідеального кристалу припри найнижчій можливій температурі – нуль за шкалою Кельвіна дорівнює нулю	Б – 3
В	Другий закон термодинаміки	3	Теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення внутрішньої енергії та здійснення роботи	В – 1
Г	Третій закон термодинаміки (постулат Планка)	4	Тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її протікання, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції	Г – 2

8. Встановіть відповідність між назвою процесу і його характеристикою:

Шифр	Назва процесу	Номер відповіді	Характеристика процесу	Правильна відповідь
А	Екзотермічний	1	Під час перебігу процесу тиск у системі не змінюється	А – 2
Б	Ізотермічний	2	Під час перебігу процесу система віддає теплоту	Б – 3
В	Ендотермічний	3	Під час перебігу процесу температура у системі не змінюється	В – 4
Г	Ізобаричний	4	Під час перебігу процесу система поглинає теплоту	Г – 1

9. Встановіть відповідність між характером зміни термодинамічних функцій і напрямом перебігу реакції:

Шифр	Характер зміни термодинамічних функцій	Номер відповіді	Напрямок перебігу реакції	Правильна відповідь
А	$\Delta H < 0$ , $\Delta S > 0$ , $\Delta G < 0$	1	За високих температур самочинно може перебігати пряма реакція, а за низьких – зворотна	А – 3
Б	$\Delta H > 0$ , $\Delta S > 0$ , $\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	2	За низьких температур самочинно може перебігати пряма реакція, а за високих – зворотна	Б – 1
В	$\Delta H > 0$ , $\Delta S < 0$ , $\Delta G > 0$	3	Пряма реакція перебігає самочинно за будь-яких температур	В – 4
Г	$\Delta H < 0$ , $\Delta S < 0$ , $\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	4	Пряма реакція не може перебігати самочинно за будь-яких температур	Г – 2

10. Встановіть відповідність між рівнянням реакції і формулою для розрахунку її теплового ефекту:

Шифр	Рівняння хімічної реакції	Номер відповіді	Формула для розрахунку теплового ефекту	Правильна відповідь
А	$\text{CO}_{(г)} + 1/2\text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)}$	1	$\Delta H = \Delta H_f^0(\text{CO}_{2(г)}) - (\Delta H_f^0(\text{FeO}_{(кр)}) + \Delta H_f^0(\text{CO}_{(г)}))$	А – 3
Б	$2\text{FeO}_{(кр)} + 1/2\text{O}_{2(г)} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(кр)}$	2	$\Delta H = \Delta H_f^0(\text{FeO}_{(кр)})$	Б – 4
В	$\text{FeO}_{(кр)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Fe}_{(кр)} + \text{CO}_{2(г)}$	3	$\Delta H = \Delta H_f^0(\text{CO}_{2(г)}) - \Delta H_f^0(\text{CO}_{(г)})$	В – 1
Г	$\text{Fe}_{(кр)} + 1/2\text{O}_{2(г)} = \text{FeO}_{(кр)}$	4	$\Delta H = \Delta H_f^0(\text{Fe}_2\text{O}_{3(кр)}) - 2\Delta H_f^0(\text{FeO}_{(кр)})$	Г – 2

#### 5.8.4 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ

У завданнях розташуйте певні дії ( поняття, формули, характеристики) у правильній послідовності і оберіть відповідь, у якій наведена ця послідовність.

№	Завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Виберіть рядок, у якому формули речовини наведені у послідовності зменшення їх ентропії утворення: а) $\text{O}_{3(г)}$ , $\text{O}_{2(г)}$ , $\text{C}_{\text{(графіт)}}$ , $\text{C}_{\text{(алмаз)}}$ ; б) $\text{O}_{3(г)}$ , $\text{O}_{2(г)}$ , $\text{C}_{\text{(алмаз)}}$ , $\text{C}_{\text{(графіт)}}$ ; в) $\text{C}_{\text{(алмаз)}}$ , $\text{C}_{\text{(графіт)}}$ , $\text{O}_{3(г)}$ , $\text{O}_{2(г)}$ ; г) $\text{C}_{\text{(алмаз)}}$ , $\text{O}_{3(г)}$ , $\text{O}_{2(г)}$ , $\text{C}_{\text{(графіт)}}$ .	а) $\text{O}_{3(г)}$ , $\text{O}_{2(г)}$ , $\text{C}_{\text{(графіт)}}$ , $\text{C}_{\text{(алмаз)}}$
2	Виберіть рядок, у якому назви процесів розташовані у послідовності зростання змінення їх ентропії: а) танення льоду, кипіння води, замерзання води, розклад води; б) розклад води, кипіння води, танення льоду, замерзання води; в) замерзання води, танення льоду, кипіння води, розклад води; г) танення льоду, розклад води, замерзання води, кипіння води	в) замерзання води, танення льоду, кипіння води, розклад води

3	<p>Виберіть рядок, у якому формули сполук розташовані у послідовності зростання їхньої стійкості, скориставшись такими довідковими даними:</p> $\Delta G_f^0(\text{AgI}) = -66,35 \text{ кДж/моль}; \Delta G_f^0(\text{AgBr}) = -97,02 \text{ кДж/моль};$ $\Delta G_f^0(\text{AgCl}) = -109,54 \text{ кДж/моль}; \Delta G_f^0(\text{AgF}) = -187 \text{ кДж/моль}$ <p>а) AgI, AgBr, AgCl, AgF; б) AgI, AgCl, AgBr, AgF; в) AgF, AgBr, AgCl, AgI; г) AgF, AgCl, AgBr, AgI</p>	а) AgI, AgBr, AgCl, AgF
4	<p>Розташуйте процеси у такій послідовності: екзотермічний <math>\rightarrow</math> <math>\rightarrow</math> оборотний <math>\rightarrow</math> ендотермічний <math>\rightarrow</math> необоротний, використовуючи лише інформацію, наведену у відповідних схемах реакцій:</p> <p>а) <math>2\text{HgO} = \text{Hg} + \text{O}_2, \Delta H &gt; 0</math>; <math>\rightarrow \text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2</math>; <math>\rightarrow</math>  <math>\rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3</math>; <math>\rightarrow \text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2, \Delta H &lt; 0</math>;</p> <p>б) <math>\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3</math>; <math>\rightarrow \text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2, \Delta H &lt; 0</math>;  <math>\rightarrow 2\text{HgO} = \text{Hg} + \text{O}_2, \Delta H &gt; 0</math>; <math>\rightarrow \text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2</math>;</p> <p>в) <math>\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2, \Delta H &lt; 0</math>; <math>\rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3</math>  <math>\rightarrow 2\text{HgO} = \text{Hg} + \text{O}_2, \Delta H &gt; 0</math>; <math>\rightarrow \text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2</math>;</p> <p>г) <math>\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2</math>; <math>\rightarrow \text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2, \Delta H &lt; 0</math>;  <math>\rightarrow 2\text{HgO} = \text{Hg} + \text{O}_2, \Delta H &gt; 0</math>; <math>\rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3</math>;</p>	<p>в) <math>\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2, \Delta H &lt; 0</math>;  <math>\rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3</math>  <math>\rightarrow</math>  <math>2\text{HgO} = \text{Hg} + \text{O}_2, \Delta H &gt; 0</math>;  <math>\rightarrow \text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2</math>.</p>
5	<p>Розташуйте приклади систем у такій послідовності: закрита <math>\rightarrow</math> <math>\rightarrow</math> ізольована <math>\rightarrow</math> відкрита <math>\rightarrow</math> гетерогенна:</p> <p>а) вода у відкритій колбі <math>\rightarrow</math> вода у закритому термосі <math>\rightarrow</math> вода у закритій колбі <math>\rightarrow</math> вода зі шматочком льоду;</p> <p>б) вода у закритій колбі <math>\rightarrow</math> вода у закритому термосі <math>\rightarrow</math> вода у відкритій колбі <math>\rightarrow</math> вода зі шматочком льоду;</p> <p>в) вода у закритому термосі <math>\rightarrow</math> вода у закритій колбі <math>\rightarrow</math> вода у відкритій колбі <math>\rightarrow</math> вода зі шматочком льоду;</p> <p>г) вода зі шматочком льоду <math>\rightarrow</math> вода у закритому термосі <math>\rightarrow</math> вода у відкритій колбі <math>\rightarrow</math> вода у закритій колбі</p>	б) вода у закритій колбі $\rightarrow$ вода у закритому термосі $\rightarrow$ вода у відкритій колбі $\rightarrow$ вода зі шматочком льоду
6	<p>Виберіть рядок, процеси розташовані у послідовності:</p> <p>ізобаричний <math>\rightarrow</math> ізохоричний <math>\rightarrow</math> ізотермічний <math>\rightarrow</math> адіабатичний</p> <p>а) відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем <math>\rightarrow</math> відбувається за сталого об'єму <math>\rightarrow</math> відбувається за сталої температури <math>\rightarrow</math> відбувається за сталого тиску;</p> <p>б) відбувається за сталого об'єму <math>\rightarrow</math> відбувається за сталого тиску <math>\rightarrow</math> відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем <math>\rightarrow</math> відбувається за сталої температури;</p> <p>в) відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем <math>\rightarrow</math> відбувається за сталої температури <math>\rightarrow</math> відбувається за за сталого об'єму <math>\rightarrow</math> відбувається за сталого тиску;</p> <p>г) відбувається за сталого тиску <math>\rightarrow</math> відбувається за сталого об'єму <math>\rightarrow</math> відбувається за сталої температури <math>\rightarrow</math> відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем.</p>	г) відбувається за сталого тиску $\rightarrow$ відбувається за сталого об'єму $\rightarrow$ відбувається за сталої температури $\rightarrow$ відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем

7	<p>Виберіть рядок, у якому назви процесів розташовані за зростанням виділення теплоти у розрахунку на 1 моль продукту реакції (для довідки: <math>\Delta H_f^0(\text{CuO}_{(\text{кр})}) = -162 \text{ кДж/моль}</math>; <math>\Delta H_f^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,5 \text{ кДж/моль}</math>; <math>\Delta H_f^0(\text{SO}_{2(\text{г})}) = -296,9 \text{ кДж/моль}</math>; <math>\Delta H_f^0(\text{MgO}_{(\text{кр})}) = -601,8 \text{ кДж/моль}</math>)</p> <p>а) утворення купрум(II) оксиду з міді → горіння магнію → горіння сірки → горіння вуглецю;</p> <p>б) утворення купрум(II) оксиду з міді → горіння сірки → горіння вуглецю → горіння магнію;</p> <p>в) утворення купрум(II) оксиду з міді → горіння вуглецю → горіння сірки → горіння магнію;</p> <p>г) горіння магнію → горіння вуглецю → горіння сірки → утворення купрум(II) оксиду з міді</p>	<p>б) утворення купрум(II) оксиду з міді → горіння сірки → горіння вуглецю → горіння магнію</p>
---	--	---



## РОЗДІЛ 7 ХІМІЧНІЧНА КІНЕТИКА І ХІМІЧНА РІВНОВАГА

- 1 Загальні поняття хімічної кінетики
- 2 Швидкість хімічної реакції
  - 2.1 Залежність швидкості від концентрації реагентів
  - 2.2 Енергія активації
  - 2.3 Вплив температури на швидкість реакції
- 3 Каталіз
- 4 Кінетика гетерогенних реакцій
- 5 Хімічна рівновага
  - 5.1 Оборотні та необоротні реакції
  - 5.2 Умова хімічної рівноваги
  - 5.2 Константа хімічної рівноваги
- 5.4 Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу
- 6 Приклади розв'язання типових задач
- 7 Висновки
- 8 Тестовий контроль з теми «Хімічна кінетика і хімічна рівновага»

Хімічна термодинаміка дозволяє передбачити принципову можливість чи неможливість самочинного перебігу реакції, а також розрахувати рівноважні концентрації реагуючих речовин. Однак цього недостатньо для визначення швидкості і механізму реакції та керування процесом. Тривалість реакції найчастіше не пов'язана із значенням її енергії Гіббса. Наприклад, термодинамічна імовірність реакції



значно вища за імовірність реакції нейтралізації



Але перша реакція за звичайних умов без каталізатора майже не відбувається, а друга реакція відбувається практично миттєво. Такі якісні та кількісні змінення процесів, що протікають протягом деякого часу, пояснює хімічна кінетика.

### 7.1 ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

*Хімічна кінетика – це розділ хімії, який вивчає швидкість і механізм перебігу хімічних реакцій.*

Отже, хімічна кінетика вирішує дві конкретні задачі:

1. *Визначення механізму реакції.*

*Механізм реакції – це сукупність і послідовність елементарних стадій, через які проходить хімічна реакція від вихідних речовин до кінцевих продуктів.*

Звичайне рівняння реакції містить інформацію тільки про склад і кількість речовин, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, але не відображає реальних процесів, які відбуваються у дійсності, тобто не описує елементарних стадій.

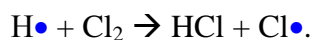
**Елементарні стадії** – це проміжні одиничні процеси протягом хімічної реакції, які не можуть бути розділені на простіші акти хімічної взаємодії і які включають зіткнення реагуючих частинок, розрив зв'язків у вихідних сполуках, утворення проміжних продуктів і взаємодію між ними, виникнення нових зв'язків і одержання продуктів реакції.

Встановлення механізму пов'язано з класифікацією реакцій за молекулярністю.

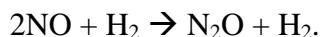
**Молекулярність реакції** – це характеристика, яка визначається кількістю молекул, що беруть участь в елементарній стадії при взаємодії чи перетворенні частинок.

За молекулярністю розрізняють такі реакції (рис.7.1):

- **Мономолекулярні**, в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули (ізомеризація, дисоціація тощо), наприклад:  $I_2 \rightarrow 2I$ .
- **Бімолекулярні** – такі реакції, елементарний акт в яких здійснюється при змінненні двох частинок (молекул, йонів, радикалів, атомів), наприклад, взаємодія між атомом Гідрогену, який має неспарений електрон (на схемі позначений точкою) з молекулою хлору:



- **Тримолекулярні** – в таких реакціях елементарний акт здійснюється при одночасному зіткненні трьох молекул, наприклад:



Доведено, що одночасне зіткнення більше трьох молекул практично неможливе. Наявність у рівнянні реакції великих стехіометричних коефіцієнтів (коли їх сума перебільшує 3) однозначно вказує на складний механізм, який складається з декількох елементарних актів.

## 2. Кількісний опис хімічної реакції за допомогою кінетичного рівняння.

**Кінетичне рівняння** – це математичний вираз, який описує залежність швидкості реакції від концентрації речовин і дає можливість визначити змінення кількостей вихідних реагентів і продуктів реакції протягом її перебігу

## 7.2 ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів взаємодії або розкладу частинок протягом певного часу. Але взаємодія між частинками може відбуватися тільки при їх безпосередньому контакті, який певним чином визначається особливостями реакційного середовища, або *реакційного простору*.

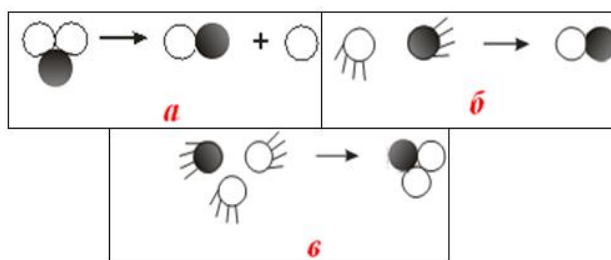
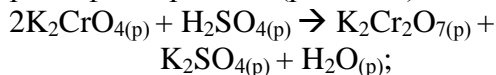


Рисунок 7.1 – Молекулярність реакцій: а) мономолекулярні; б) бімолекулярні; в) тримолекулярні

За ознакою фазового складу реакційного простору в хімічній кінетиці розрізняють такі реакції:

- **гомогенні**, які перебігають в одній фазі одночасно по всьому реакційному простору, причому, між речовинами в реакційній системі відсутня межа поділу, наприклад, рідкофазна реакція (рис.7.2 а):



- **гетерогенні**, у яких між речовинами в реакційній системі існує поверхня поділу фаз, наприклад (рис.7.2б):

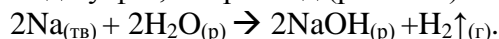


Рисунок 7.2 – Ілюстрація до класифікації хімічних реакцій за фазовим складом: а) гомогенна реакція по перетворенню  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (у пробірці ліворуч – вихідний розчин  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  жовтого кольору, праворуч – продукт реакції  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  оранжевого кольору); б) гетерогенна реакція між натрієм і водою (додавання індикатора фенолфталеїну зумовлює появу малинового забарвлення, що вказує на утворення луку NaOH)

**Швидкістю реакції**  $\vartheta$  називається фізична величина, яка визначається кількістю речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного простору, тобто в одиниці об'єму для гомогенних реакцій чи на одиниці площі реакційної поверхні – для гетерогенних.

Однак відношення кількості речовини  $\nu$  до одиниці об'єму  $V$  – це молярна концентрація  $C$  ( $C=\nu/V$ ). Тому швидкість гомогенної реакції дорівнює змінненню концентрації вихідних сполук чи продуктів реакції протягом часу. Причому, завдяки стехіометричному співвідношенню речовин у хімічній реакції, контроль за змінненням концентрації здійснюється для однієї сполуки, яку вибирають з практичних міркувань.

Розрізняють середню  $\vartheta$  і миттєву (або істинну) швидкості реакції.

**Середня швидкість** реакції  $\vartheta_{\text{ср}}$  визначається різницею концентрацій  $\Delta C$  речовини протягом певного часу  $\Delta t$ :

$$\vartheta_{\text{ср}} = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (7.1)$$

де  $C_2$  і  $C_1$  – концентрації речовини у кінцевий  $\tau_2$  і початковий  $\tau_1$  моменти часу. Знак « $\pm$ » у рівнянні (7.1) має такий зміст. Оскільки швидкість реакції завжди має додатне значення, то при використанні величини  $\Delta C$  для вихідної речовини, концентрація якої протягом часу зменшується ( $C_{2,\text{вих}} < C_{1,\text{вих}}$ ,  $C_{2,\text{вих}} - C_{1,\text{вих}} < 0$ ), беруть знак мінус (рис. 7.3а). Якщо швидкість визначають за змінюванням концентрацій одного з продуктів реакції, кількість якого поступово зростає ( $C_{2,\text{прод}} > C_{1,\text{прод}}$ ,  $C_{2,\text{прод}} - C_{1,\text{прод}} = \Delta C > 0$ ), то відношення  $\Delta C / \Delta t$  треба брати із знаком плюс (рис. 7.3б).

У ході реакції змінюються концентрації реагуючих речовин і відповідно змінюється швидкість реакції. Чим коротший проміжок часу  $\Delta t$ , тим менше змінення концентрацій  $\Delta C$  і тим ближче відношення  $\Delta C / \Delta t$  до **істинної** (або миттєвої) швидкості реакції.

Однак концентрації речовин у хімічному процесі змінюються безперервно (рис.7.4), тому правильніше говорити не про середню, а про **істинну швидкість реакції**, яка є похідною від концентрації за часом:

$$\vartheta_{\text{ист}} = \frac{dC}{dt} \quad (7.2)$$

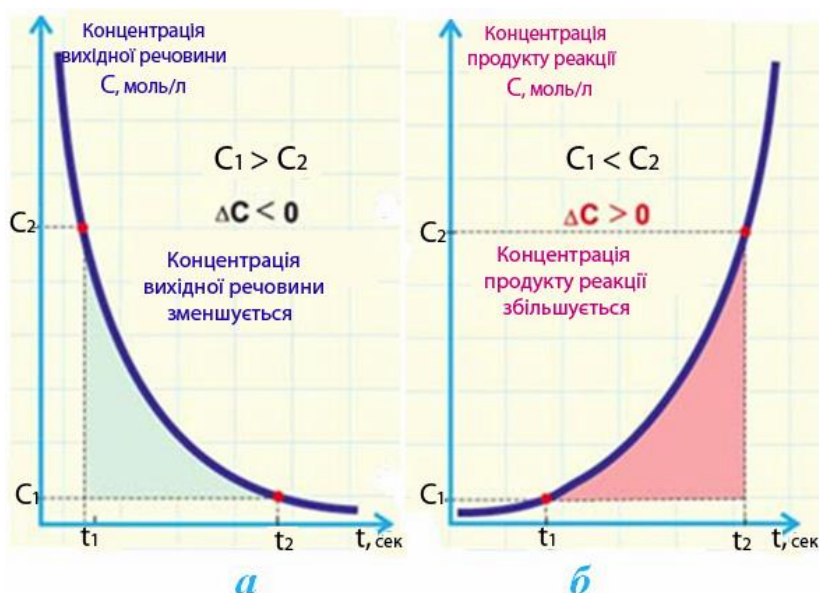


Рисунок 7.3 – Змінення концентрації протягом реакції: а) реагенту; б) продукту

Як істинну, так і середню швидкості реакції можна визначити графічно – через тангенс кута нахилу дотичної ( $\vartheta_{\text{ист}}$ ) до кривої залежності концентрацій від часу чи через тангенс кута нахилу до січної ( $\vartheta_{\text{сеп}}$ ) (рис.7.4):

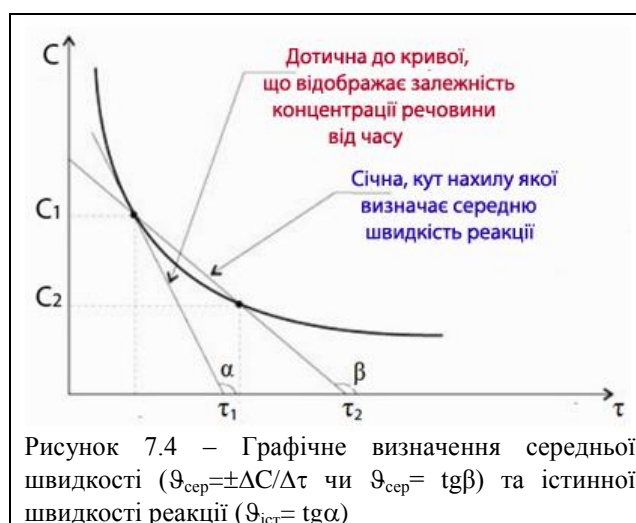


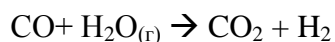
Рисунок 7.4 – Графічне визначення середньої швидкості ( $\vartheta_{\text{сеп}} = \pm \Delta C / \Delta \tau$  чи  $\vartheta_{\text{сеп}} = \text{tg} \beta$ ) та істинної швидкості реакції ( $\vartheta_{\text{ист}} = \text{tg} \alpha$ )

$$\vartheta_{\text{ист}} = \text{tg} \alpha, \quad (7.3)$$

$$\vartheta_{\text{сеп}} = \text{tg} \beta. \quad (7.3a)$$

Із визначення швидкості реакції і аналізу рівняння (7.2) випливає, що швидкість реакції у системі СІ вимірюється у  $[\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$ , однак використовуються й інші одиниці вимірювання  $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$ ,  $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$ ,  $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{хв}^{-1}]$ .

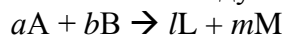
Протягом реакції змінюються концентрації всіх реагентів і продуктів реакції. Якщо реагенти мають однакові стехіометричні коефіцієнти, то змінення їх концентрацій (за модулем) теж однакові. Наприклад, для реакції



можна записати

$$\frac{dC(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{dC(\text{H}_2)}{dt} = -\frac{dC(\text{CO})}{dt} = -\frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{dt}$$

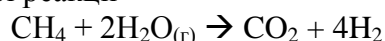
Для реакцій з різними стехіометричними коефіцієнтами швидкості змінювання концентрацій реагентів теж будуть різними. Це необхідно враховувати при обчислюванні швидкості реакції. Так, для реакції загального вигляду



швидкість реакції визначається одним із співвідношень:

$$\frac{dC_L}{l dt} = \frac{dC_M}{m dt} = -\frac{dC_A}{a dt} = -\frac{dC_B}{b dt}$$

Наприклад, з рівняння газофазної реакції



видно, концентрація  $\text{H}_2\text{O}$  змінюється у 2 рази, а концентрація  $\text{H}_2$  – у 4 рази швидше, ніж концентрації  $\text{CH}_4$  і  $\text{CO}_2$ , оскільки на 1 моль  $\text{CH}_4$  витрачається 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$  і утворюються 1 моль  $\text{CO}_2$  і 4 моль  $\text{H}_2$ . Тому в рівнянні швидкості реакції зазначають конкретний реагент (продукт чи вихідну речовину) з урахуванням відповідного коефіцієнта:

$$v = \frac{dC(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{dC(\text{H}_2)}{4dt} = -\frac{dC(\text{CH}_4)}{dt} = -\frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{2dt}$$

На швидкість реакції впливають різні чинники (рис.7.5):, у першу чергу – природа реагуючих речовин: (деякі реакції відбуваються миттєво, інші можуть перебігати роками, наприклад, вибух і корозія); концентрація реагентів, площа поверхні дотику фаз (для гетерогенних процесів), температура, каталізатор, зовнішні чинники (наприклад, опромінювання).



Рисунок 7.5 – Вплив різних чинників на швидкість реакції

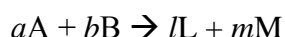


## 7.2.1 ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГЕНТІВ

Будь-яка реакція може здійснюватися тільки за умов зіткнення молекул реагуючих речовин, тому швидкість реакції насамперед залежить від числа зіткнень, яке пропорційне концентрації реагентів. Ця закономірність була встановлена Гульдбергом і Вааге (1867р.) і одержала назву **закону діючих мас**:

*швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.*

Для реакції між умовними речовинами А і В з утворенням продуктів L і M, (буквами *a*, *b*, *l* и *m* позначені коефіцієнти)



математичний вираз закону діючих мас має вигляд:

$$v = k C_A \cdot C_B, \quad (7.3)$$

де  $C_A$  і  $C_B$  – позначення концентрацій вихідних реагентів А і В,  $k$  – константа швидкості, яка не залежить від концентрації реагентів, але залежить від їх природи і температури. Із рівняння (7.3) випливає *фізичний зміст константи швидкості*: при концентраціях вихідних реагентів  $C_A=C_B=1$  моль/л (або за умови  $C_A \cdot C_B=1$ ) константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції. Отже

*при постійній температурі константа швидкості реакції між певними сполуками має сталу величину і характеризує природу реагуючих речовин.*

Як довів досвід, закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим тільки для обмеженого кола реакцій з невеликими стехіометричними коефіцієнтами, сума яких не перевищує 3, а для складніших процесів розрахунки давали значну похибку. Це пов'язано з тим, що для більшості взаємодій сумарне рівняння реакції не відображає дійсного механізму процесу з безліччю проміжних стадій, а є загальним виразом для вихідних речовин і продуктів. Тому показники ступенів у рівнянні (7.3) не завжди повинні співпадати з стехіометричними коефіцієнтами. Насправді показники ступенів мають формальний характер і визначаються експериментально. При цьому закон діючих мас набуває математичного вигляду, який має назву **кінетичного рівняння**:

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}, \quad (7.4)$$

де  $n_A$  і  $n_B$  – *порядки реакції* за відповідними реагентами, вони визначаються на практиці для кожної окремої реакції, а їх сума  $n_A+n_B=n$  є *загальним порядком реакції*, який і характеризує механізм процесу.

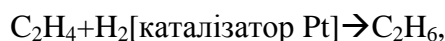
**Порядок реакції за реагентом** – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, до якого необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

З урахуванням поняття *порядок реакції* можна уточнити сучасне формулювання *закону діючих мас*:

*швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють порядкам реакції за відповідними реагентами.*

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові.

**1.** Швидкість реакції *нульового порядку* (рис. 7.6 а) постійна протягом часу ( $\vartheta = \text{const}$ ) і не залежить від концентрацій реагуючих речовин. Нульовий порядок характерний для гетерогенних реакцій, у яких швидкість дифузії реагентів до поверхні поділу фаз менша, ніж швидкість їх хімічного перетворення. Наприклад, гідрування етилену на платиновому каталізаторі

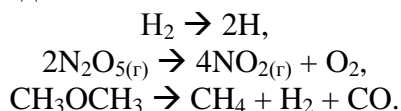


для якого  $n_A + n_B = 0$ . При цьому швидкість реакції не залежить від концентрацій  $\text{C}_2\text{H}_4$  і  $\text{H}_2$ , а визначається лише зовнішніми умовами і поверхнею каталізатору. Тому кінетичне рівняння для цієї реакції має вигляд:  $\vartheta = k \cdot \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{C}_{\text{H}_2}$

**2.** Швидкість реакцій *першого порядку* відображується кінетичним рівнянням

$$\vartheta = k \cdot C \quad (7.5)$$

залежить від концентрації *тільки одного реагенту*. До таких реакцій належить дисоціація і розкладання молекул, наприклад:



Якщо прирівняти вирази (7.2) і (7.5) і розділити перемінні, одержимо

$$kC = - \frac{dC}{dt}, \quad \frac{dC}{C} = -k dt.$$

Розв'язування цього рівняння при початкових умовах  $C_{t=0} = C_0$  дає вираз:

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}. \quad (7.6)$$

Підставивши (7.4) у (7.6), знайдемо

$$\vartheta = k \cdot C_0 \cdot e^{-k\tau}. \quad (7.7)$$

Як видно, концентрація реагентів і швидкість реакції першого порядку зменшується за експоненціальним законом. Рівняння (7.7) можна записати у вигляді

$$\ln(C_0/C) = k\tau, \quad (7.8)$$

звідки константа швидкості реакцій першого порядку дорівнює:

$$k = \frac{\ln(C_0/C)}{\tau}. \quad (7.9)$$

Вираз  $\ln(C_0/C)$  безрозмірний, тому константа швидкості реакції першого порядку вимірюється в  $[\text{с}^{-1}]$ . За графіком зміни концентрації реагента з часом (рис.7.6а) легко визначити константу швидкості реакції, обчисливши  $\text{tg}\alpha$ :

$$k = \text{tg}\alpha = \Delta \ln C / \Delta \tau. \quad (7.10)$$



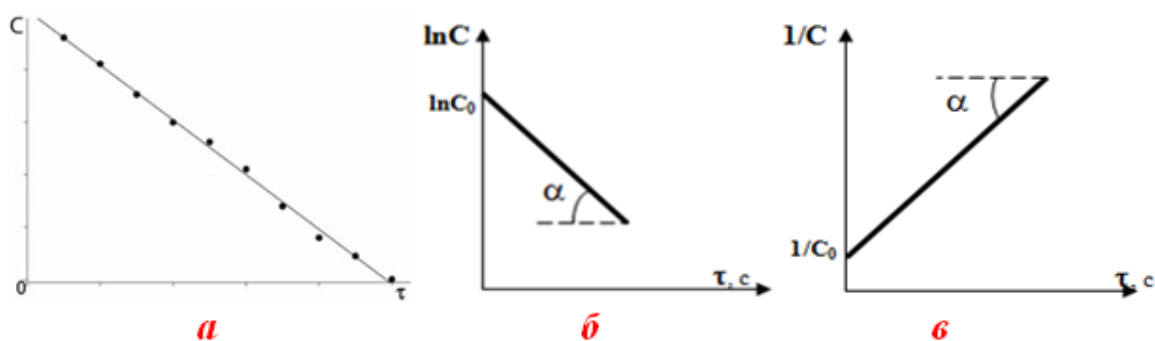
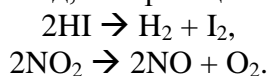


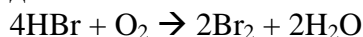
Рисунок 7.6 – Графік залежності концентрації реагенту від часу для реакції:

а) нульового порядку; б) першого порядку; в) другого порядку

3. **Другий порядок** мають, наприклад, такі реакції::



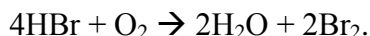
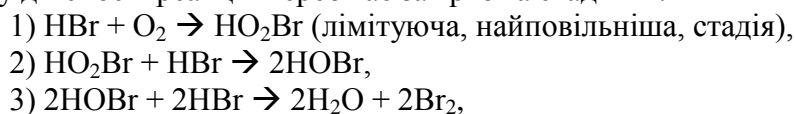
Окиснення бромоводню киснем за схемою



теж є реакцією другого порядку, незважаючи на те, що відповідно до рівняння реакції з однією молекулою кисню взаємодіють чотири молекули бромоводню. Розбіжність між коефіцієнтами в рівнянні реакції і математичним виразом для її швидкості

$$\vartheta = k C_{\text{O}_2} C_{\text{HBr}}$$

пов'язана з тим, що у дійсності реакція перебігає за трьома стадіями:



Перша стадія у розглянутому механізмі – найповільніша, а друга і третя – дуже швидкі, тому вони практично не впливають на тривалість реакції. Отже, швидкість реакції у цілому визначається найповільнішою стадією, яка називається *лімітуючою*. Саме тому взаємодія між HBr і O<sub>2</sub>, швидкість якої однаково залежить від концентрацій обох реагентів, належить до реакцій другого порядку.

Швидкість реакції **другого порядку** для умовних реагентів А і В підкоряється кінетичному рівнянню

$$\vartheta = k C_A \cdot C_B,$$

яке при однакових концентраціях вихідних реагентів ( $C_A=C_B=C$ ) набуває простішого вигляду:

$$\vartheta = k \cdot C^2. \quad (7.11)$$

Із зіставлення рівнянь 7.11 і 7.2 ( $\vartheta = dC/d\tau$ ) одержуємо:

$$\frac{dC}{C^2} = -k d\tau. \quad (7.12)$$

Розв'язок рівняння (7.12) для початкової умови  $C_{\tau=0} = C_0$  дає:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad C = \frac{C_0}{1 + k_0\tau}, \quad (7.13)$$

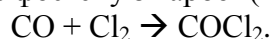
звідки легко знайти константу швидкості реакції другого порядку:

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (7.14)$$

Із аналізу одиниць вимірювання (7.14) встановлюється розмірність константи швидкості реакції другого порядку:  $[\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}]$ . Константу швидкості можна визначити і графічно за експериментальною кривою (рис. 7.6 б)

Таким чином, одиниці вимірювання константи швидкості залежать від порядку реакції.

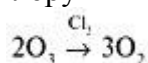
4. Реакції **дробового порядку** зустрічаються надзвичайно рідко. До них належить, наприклад, газофазний синтез фосгену з карбон(II) оксиду і хлору:



Вираз для швидкості цієї реакції визначений експериментально і має вигляд:

$$\mathcal{G} = k c^2 \text{CO} c^{3/2} \text{Cl}_2.$$

Розкладання озону в присутності хлору



теж є реакцією дробового порядку, швидкість якого описується кінетичним рівнянням

$$\mathcal{G} = k c^{3/2} \text{O}_3$$

### 7.2.2 ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ

Загальною умовою елементарного акту хімічної взаємодії є зіткнення частинок. Однак не кожне зіткнення реакційноздатних молекул завершується хімічною взаємодією між ними. Для того, щоб реакція дійсно відбулася, необхідна *геометрична відповідність між активними центрами частинок*, яка називається *стеричним фактором* (рис. 7.7). Тобто на початковий момент перебігу реакції впливає взаємна просторова орієнтація частинок, що зіткаються. Найбільшого значення стеричний фактор набуває при взаємодії великих за розміром і громіздких молекул, які особливо часто зустрічаються серед органічних сполук.

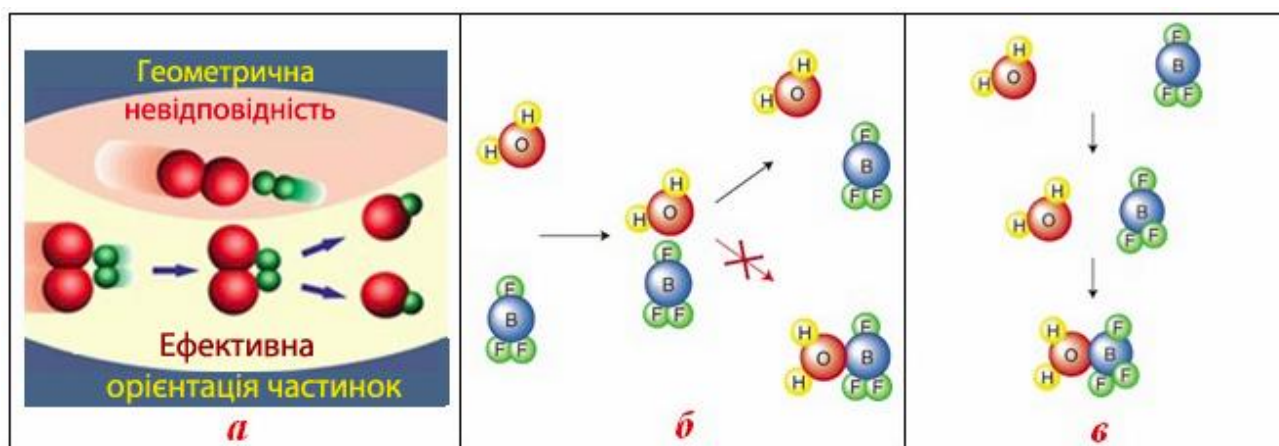


Рисунок 7.7 – Вплив стеричного фактора на хімічну взаємодію між молекулами: а) загальна схема дії стеричного фактору; б) реакція між молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{BF}_3$  не відбувається, оскільки активні центри молекул не співпадають; в) взаємодія між  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{BF}_3$  за умови відповідності активних центрів молекул, внаслідок чого утворюється продукт реакції  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Під час хімічної реакції руйнуються одні молекули та утворюються інші, відбувається змінювання хімічних зв'язків і перерозподіл електронної густини. Внаслідок перерозподілу енергії у системі частина молекул – так звані *активні молекули* – завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією реакційної системи.

*Активними* називаються *молекули*, які внаслідок неупорядкованих зіткнень і перерозподілу енергії в системі набувають певного надлишку енергії та стають здатними до хімічної взаємодії

Як доводить молекулярно-кінетична теорія газів і рідин, кількість зіткнень настільки велика, що усі реакції повинні відбуватися миттєво. Але цього не спостерігається і лише окремі зіткнення завершуються хімічною взаємодією, оскільки не всі частинки мають достатню енергію для подолання енергетичного бар'єру (рис. 7.8).

Виникнення енергетичного бар'єру зумовлюється необхідністю енергетичних витрат для розриву зв'язків у молекулах реагентів і відштовхуванням між їх електронними оболонками. Отже, не кожне зіткнення є *ефективним* (рис. 7.9).



**Ефективні зіткнення** – це такі, при яких енергія молекул є не тільки достатньою для розриву старих зв'язків у молекулах вихідних реагентів, але і перевищує енергію відштовхування (тобто енергетичний бар'єр) між електронними оболонками реагуючих частинок.

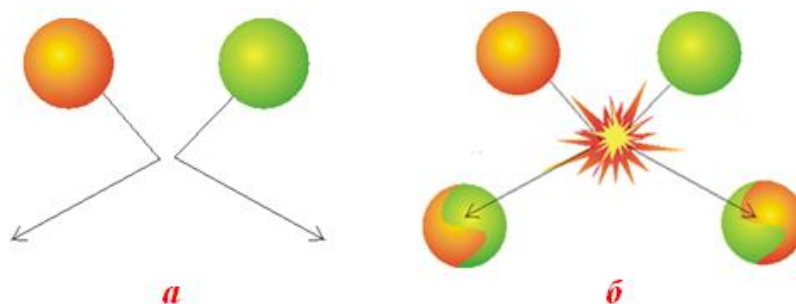


Рисунок 7.9 – Ефективне зіткнення: а) до зближення молекул реагентів; б) утворення молекул продуктів внаслідок ефективного зіткнення

Під час ефективних зіткнень реакційна система проходить через проміжний стан, який називають *активованим комплексом*.

**Активований комплекс** – це перехідний стан системи у хімічній реакції, коли старі зв'язки в молекулах вихідних реагентів ще не розірвані, але вже послаблені, а нові намітилися, але ще не утворилися.

Наприклад, хід реакції, що описується рівнянням загального вигляду



можна виразити умовною схемою (рис. 7.10), в якій рисочками позначені існуючі хімічні зв'язки, точками – ті, що розриваються чи починають утворюватися, а буквами ABCD\* – активований комплекс, у записі якого перелічують і відмічають зірочкою всі його складові частини.



Рисунок 7.10 – Схема перебігу реакції  $AB+CD \rightarrow AC+BD$  через активований комплекс  $ABCD^*$

Час існування активованого комплексу дуже невеликий (приблизно  $10^{-13}$ с). При його руйнуванні утворюються або продукти реакції, або знов вихідні речовини.

*Енергія переходу речовини у стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції, називається енергією активації.*

Під час хімічного процесу перехід системи від вихідних речовин з енергетичним станом  $E_{\text{вих}}$  до продуктів реакції з енергетичним станом  $E_{\text{прод}}$  здійснюється через енергетичний бар'єр, який визначається енергією активації реакції  $E_{\text{акт}}$ . При цьому різниця енергій у вихідному і кінцевому станах дорівнює тепловому ефекту реакції:

$$\Delta H = E_{\text{прод}} - E_{\text{вих}}$$

Графічно хід реакції зображується за допомогою *енергетичної діаграми* (рис. 7.11), в якій вісь ординат відображує енергію реакційної системи, а вісь абсцис – координату реакції, якою може бути будь-який контрольований параметр, що змінюється протягом реакції, наприклад: концентрація

Для прикладу розглянемо газофазну реакцію між двома оксидами Нітрогену:  $N_2O$  і  $NO$  (рис. 7.12), що проходить через активований комплекс  $[N_2 \cdots O \cdots NO^*]$  згідно з рівнянням  $N_2O_{(г)} + NO_{(г)} \leftrightarrow N_2 \cdots O \cdots NO^* \leftrightarrow N_2_{(г)} + NO_{2(г)}$ .

Із співставлення експериментально визначених величин енергії активації для прямої і зворотної реакцій ( $E_{\text{А,прям}} = 209 \text{кДж}$ ,  $E_{\text{А,звор}} = 348 \text{кДж}$ ) зрозуміло, що пряма реакція потребує меншої енергії активації, а зворотна – більшої. Крім того, із енергетичної діаграми видно, що пряма реакція є екзотермічною, оскільки енергія вихідних речовин вища, ніж енергія продуктів прямої реакції ( $E_{\text{вих,прям}} > E_{\text{прод,прям}}$ ). І навпаки, зворотна реакція – ендотермічна ( $E_{\text{вих,звор}} < E_{\text{прод,звор}}$ ).

вихідної речовини чи продукту реакції, густина, об'єм газу, маса осаду тощо.



Рисунок 7.11 – Енергетична діаграма реакції  $AB+CD\rightarrow AC+BD$ , де  $E_A$  – енергія активації,  $E_{\text{вих.}}$  і  $E_{\text{прод.}}$  – середня енергія вихідних реагентів і продуктів реакції відповідно

До такого висновку можна дійти, обчисливши теплові ефекти прямої та зворотної реакцій за різницею енергій активації:

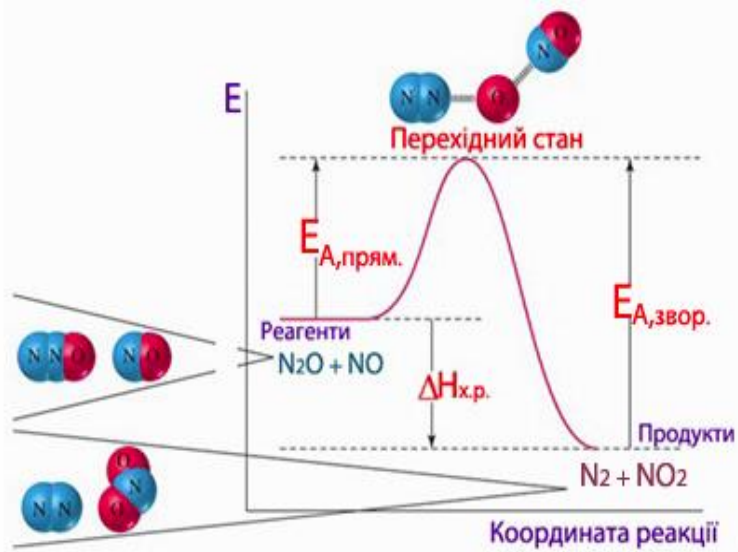


Рисунок 7.12 – Енергетична діаграма реакції між  $N_2O$  і  $NO$

$$\Delta H_{\text{прям}} = E_{A,\text{прям}} - E_{A,\text{звор}} = 209 - 348 = -139 \text{ кДж,}$$

$$\Delta H_{\text{звор}} = E_{A,\text{звор}} - E_{A,\text{прям}} = 348 - 209 = +139 \text{ кДж.}$$

Оскільки  $\Delta H_{\text{прям}} < 0$ , і  $\Delta H_{\text{звор}} > 0$ , то зрозуміло, що пряма реакція є екзотермічною і супроводжується виділення теплоти, а зворотна – ендотермічна, проходить з поглинанням теплоти.

Слід звернути увагу, що енергія системи у перехідному стані активованого комплексу завжди має більшу величину, ніж у вихідному і кінцевому станах. Причому перебіг екзотермічних реакцій потребує меншої енергії активації, ніж ендотермічних (рис.7.13).



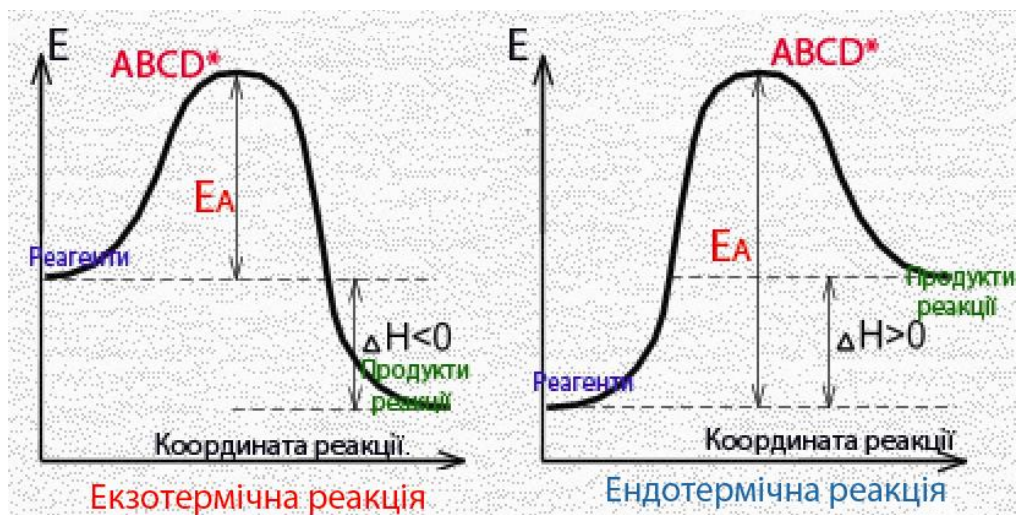


Рисунок 7.13 – Енергетична діаграма екзо- і ендотермічної реакції

Велика енергія активації (тобто високий енергетичний бар'єр) є причиною того, що багато хімічних реакцій за звичайних температур не відбуваються, незважаючи на їх принципову термодинамічну можливість ( $\Delta G < 0$ ). Так, за умов низьких температур самочинно не горять на повітрі нафта, вугілля, деревина, хоча для реакцій їх окиснення енергія Гіббса  $\Delta G$  має від'ємне значення.

### 7.2.3 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ

Підвищення температури зумовлює зростання загальної енергії реакційної системи, а це, в свою чергу, сприяє підвищенню швидкості руху і збільшенню відносного вмісту активних молекул. Вплив температури на швидкість реакції оцінюється за допомогою емпіричного **правила Вант-Гоффа**:

*підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази*

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (7.15)$$

де  $(T_2 - T_1) = \Delta T$  – змінення температури,  $\vartheta_1$  і  $\vartheta_2$  – початкова і кінцева швидкість реакції,  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості, який показує, у скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на десять градусів. Значення температурного коефіцієнта для ендотермічних реакцій вище, ніж для екзотермічних ( $\gamma_{\text{енд}} > \gamma_{\text{екз}}$ ). Для більшості реакцій  $\gamma$  змінюється у межах 2-4.

Якщо перетворити рівняння Вант-Гоффа (7.15), поділивши ліву і праву його частини на  $\vartheta_1$ , одержимо рівняння вигляду

$$\vartheta_2 / \vartheta_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

за допомогою якого легко обчислювати, у скільки разів швидкість реакції  $\vartheta_2$  при температурі  $T_2$  більше (чи менше) швидкості  $\vartheta_1$  при температурі  $T_1$ .

Рівняння (7.15) зручно використовувати лише для приблизних розрахунків, тому що воно є справедливим за умови не дуже високих температур і невеликого інтервалу температур. Точніше вплив температури на швидкість реакції відображає **рівняння Арреніуса** (1889 р.):

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}, \quad (7.16)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції,  $E_A$  – енергія активації (для хімічних реакцій  $E_A = 40-400$  кДж/моль),  $k_0$  – передекспоненційний множник Арреніуса, пропорційний кількості зіткнень між молекулами.

Інтегрування рівняння Арреніуса дає вираз для розрахунку енергії активації за відомими даними щодо констант швидкості реакції при двох температурах:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (7.17)$$

або

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (7.18)$$

Якщо концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль, то рівняння Арреніуса (7.16) дає змогу виразити залежність швидкості реакції від температури:

$$\vartheta = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}. \quad (7.19)$$

Згідно з рівнянням Арреніуса константа швидкості зменшується при зростанні енергії активації. Це рівняння дозволяє обчислювати константи швидкості (і саму швидкість) реакцій при різних температурах.

### 7.3 КАТАЛІЗ

Найбільш потужним засобом інтенсифікації хімічних процесів є застосування каталізаторів.

**Каталізатор** – це речовина, що збільшує швидкість реакції, кількісно і якісно при цьому не змінюючись.

Явище змінювання швидкості реакції під впливом каталізатора називається **каталізом**.

Раніше каталізом називали будь-яке змінення швидкості реакції під впливом сторонніх речовин, які не витрачалися протягом реакції. Залежно від того, прискорюється чи сповільнюється швидкість, виділяли відповідно позитивний і негативний типи, причому негативні каталізатори називали інгібіторами. Такий поділ і дотепер можна зустріти у літературі, але останнім часом до нього звертаються все рідше.

*Речовини, які уповільнюють швидкість хімічних процесів, а самі при цьому не змінюються, називаються **інгібіторами**.*

Механізм дії інгібіторів є аналогічним дії каталізаторів – участь у проміжних стадіях процесу, наслідком чого є зниження числа активних молекул реагенту, які забезпечують перебіг реакції. Наприклад, атоми багатьох важких металів (Hg, Cd) в організмі людини реагують з молекулами білків, сповільнюючи життєво важливі біохімічні процеси.

Однак надалі зосередимося тільки на прискорюючому впливі каталізаторів.

Каталізаторам притаманні деякі специфічні особливості (рис.7.14). Не піддаючись якісним і кількісним змінням внаслідок реакції, вони зменшують енергію активації, але не



впливають при цьому на термодинамічні показники реакції ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) і на константу хімічної рівноваги, рівною мірою збільшуючи швидкість як прямої, так і зворотної реакції.



Рисунок 7.14 – Деякі специфічні особливості каталізаторів

Механізм дії каталізаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак достовірно доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, який у присутності каталізаторів перебігає іншим шляхом, через інші проміжні стани. Активованій комплекс за участю каталізаторів має меншу енергію, ніж комплекс без каталізатору (рис.7.15 а), тому енергія активації каталітичної реакції  $E_{A,K}$  нижча за енергію активації некаталітичної реакції  $E_A$  (рис.7.15 б), тобто молекулам реагентів для взаємодії

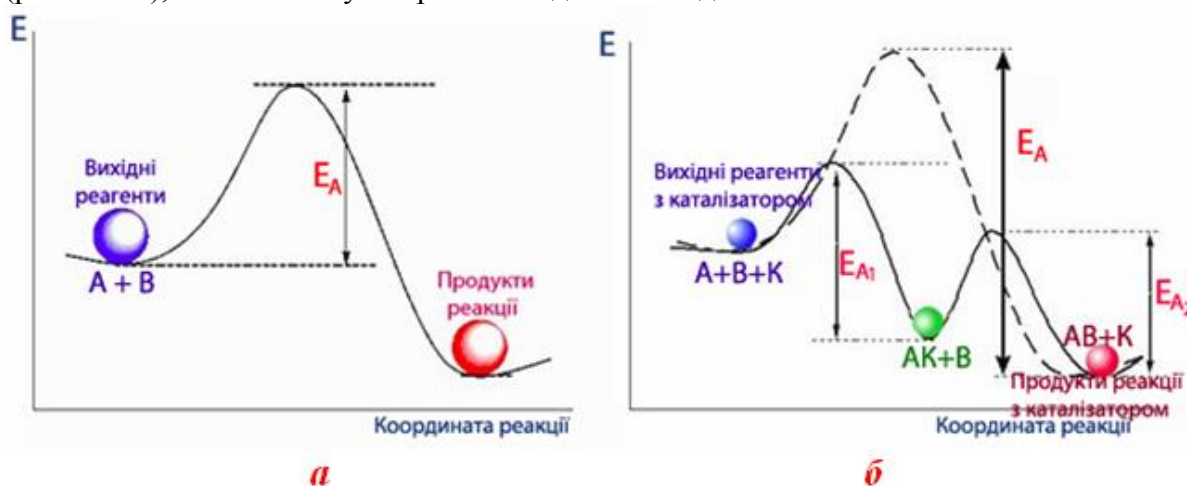


Рисунок 7.15 – Енергетична діаграма реакції: а) без каталізатора; б) за наявності каталізатора

За своїм агрегатним станом каталізатори бувають твердими, рідкими і газоподібними, тому каталітичні процеси поділяються на *гомогенні* і *гетерогенні*.

При *гомогенному каталізі* всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу (газоподібну або рідку). Механізм гомогенного каталізу пояснюється на основі проміжних сполук, які каталізатор утворює з реагентами. Це сприяє зменшенню енергії активації. Наприклад, реакція між умовними реагентами А і В, яка проходить через активований комплекс АВ\* за схемою



за наявності каталізатора перебігає через два (чи більше) проміжних станів:



До класичних прикладів гомогенного каталізу можна віднести реакцію окиснення сульфур(IV) оксиду  $SO_{2(r)}$  киснем  $O_{2(r)}$  за участю каталізатора  $NO_{(r)}$ , що використовується у виробництві сульфатної кислоти (рис.7.16):

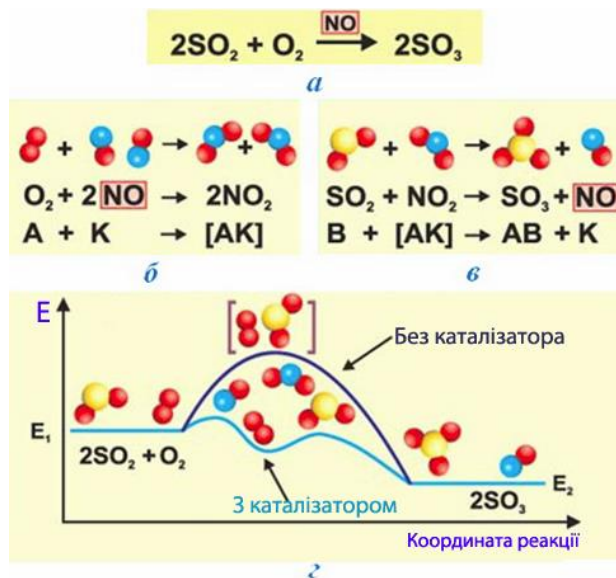
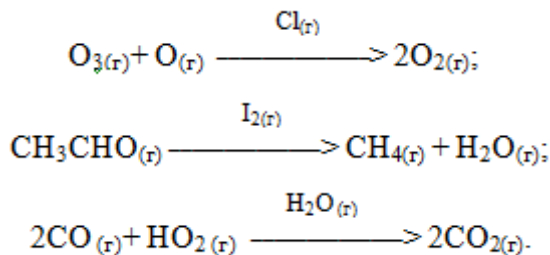
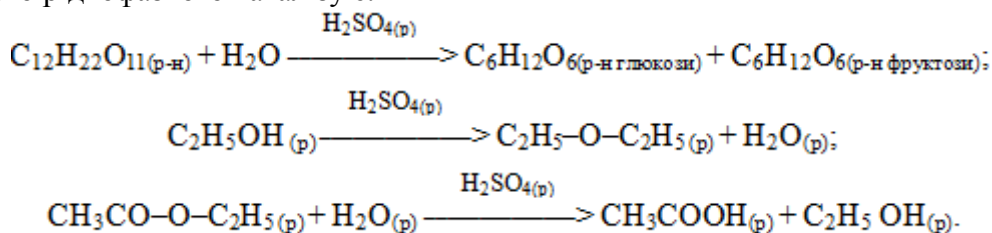


Рисунок 7.16 – Механізм гомогенного каталізу: а) загальне рівняння каталітичної реакції між реагентами  $\text{SO}_{2(\text{r})}$  і  $\text{O}_{2(\text{r})}$  за участю каталізатора  $\text{NO}_{(\text{r})}$ ; б) перша стадія, протягом якої каталізатор взаємодіє з однією з вихідних речовин – киснем, окиснюючись до  $\text{NO}_2$ ; в) друга стадія, під час якої відбувається регенерація проміжної сполуки  $\text{NO}_2$  при її взаємодії з іншою вихідною речовиною ( $\text{SO}_2$ ) і відновлення початкової форми каталізатора ( $\text{NO}_{(\text{r})}$ ); г) енергетична схема реакції  $\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{SO}_{3(\text{r})}$  без каталізатору і за його наявності

Часто при проведенні гомогенних реакцій використовуються такі газофазні каталізатори, як атомарний хлор, пари йоду або води:



Більш поширеними є гомогенні каталітичні реакції у рідкій фазі, у яких роль каталізатора інше можуть виконувати розчинники (особливо вода), йони Гідрогену або гідроксид-іони. Каталіз йонами  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  називають **кисотно-основним**. Прикладами гомогенного рідкофазного каталізу є:



До гомогенних каталітичних процесів належать численні природні процеси, що прискорюються *ферментами* – біологічними каталізаторами (звичайно це білкові молекули), які прискорюють реакції у клітинах в десятки тисяч разів. Наприклад, при обробці поранень гідроген пероксидом відбувається розклад речовини ( $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) під дією каталази – ферменту, який регулює оптимальну концентрацію пероксидів у тканинах людини і тварин. Для порівняння: каталаза збільшує швидкість реакції розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  у  $10^{10}$  разів, у той час як платина – у  $1,2 \cdot 10^5$  разів.

При *гетерогенному каталізі* реагенти і каталізатори перебувають у різних фазах і мають межу поділу. Як правило, гетерогенними є тверді каталізатори, на поверхні яких реагують газоподібні речовини. Сумарна швидкість перетворення на гетерогенному каталізаторі залежить від площини його поверхні (рис. 7.17), тому звичайно використовують каталізатори з розвиненою поверхнею або наносять їх тонким шаром на пористий носій (вугілля, силікагель тощо).

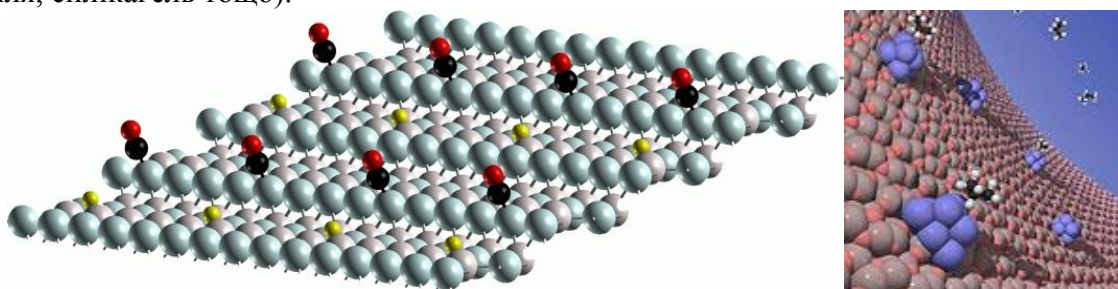


Рисунок 7.17 – Моделі поверхонь гетерогенних каталізаторів

Існує декілька теорій гетерогенного каталізу. Згідно з найбільш вичерпною теорією Баландіна для здійснення каталізу необхідна геометрична відповідність між параметрами кристалічної ґратки каталізатора і довжинами хімічних зв'язків у молекулах реагентів та продуктів реакції. У більшості теорій припускається, що реакція перебігає не на всій поверхні каталізатора, а лише на активних центрах – ділянках, де забезпечуються оптимальні умови процесу. Кількість активних центрів визначається складом поверхневого шару, способом приготування каталізатора і обробки його поверхні.

Реакція у присутності гетерогенного каталізатора проходить поетапно: спочатку на активних центрах поверхні послідовно адсорбуються реагенти, після чого між ними відбувається власно хімічна взаємодія і утворюється продукт. Наступним етапом є десорбція продукту з поверхні каталізатора і виведення його з реакційного середовища (рис. 7.18).

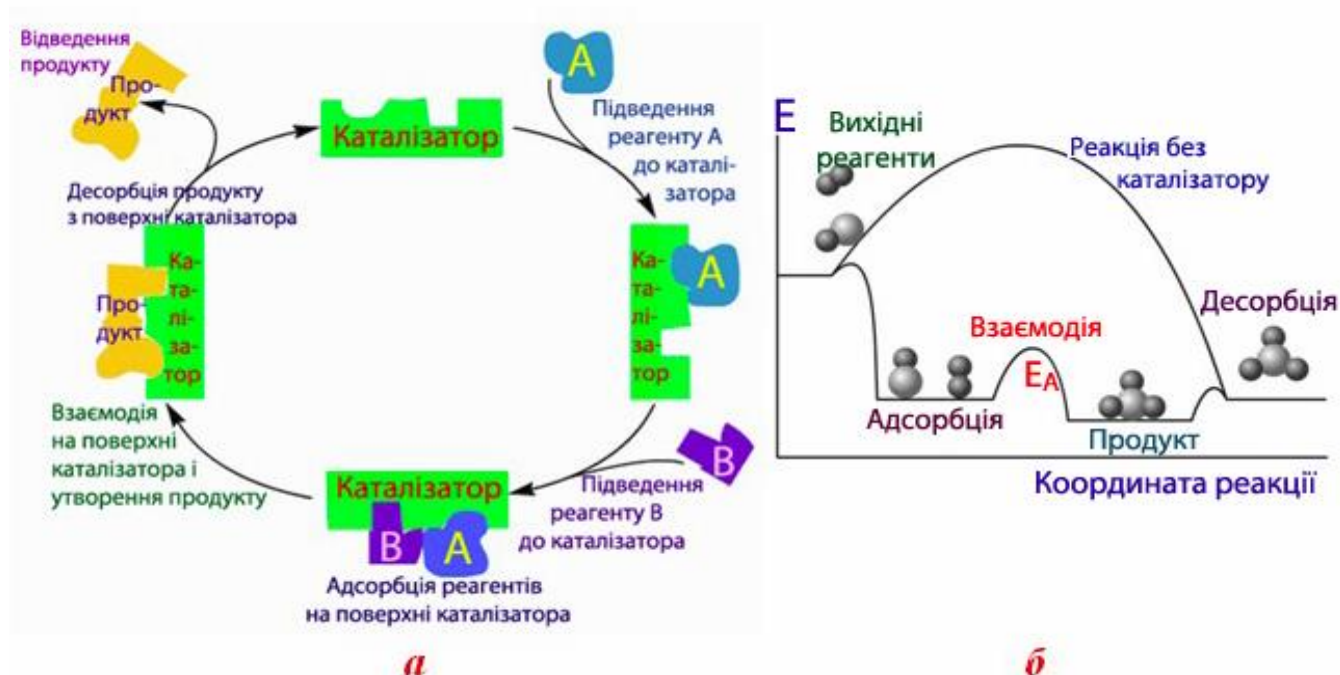


Рисунок 7.18 – Гетерогенний каталіз: а) механізм; б) енергетична діаграма

Типовим прикладом гетерогенного каталізу є процес окиснення сульфур(IV) оксиду  $\text{SO}_{2(\text{г})}$  киснем  $\text{O}_{2(\text{г})}$  на поверхні твердого каталізатора  $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{тв})}$  (рис.7.19).



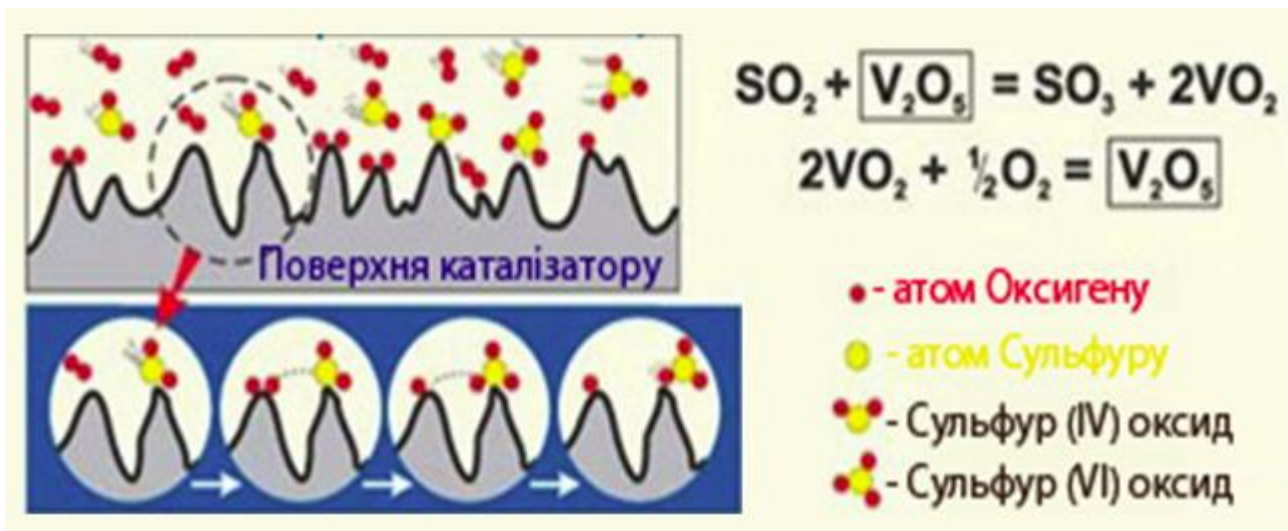
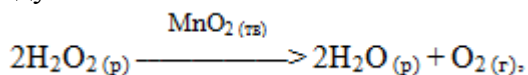
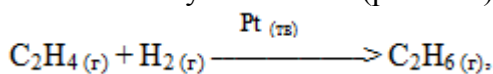


Рисунок 7.19 – Схема гетерогенного каталізу при одержанні сульфур(VI) оксиду  $\text{SO}_3$  у сульфатноокислотному виробництві

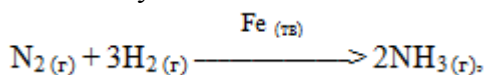
В якості інших прикладів гетерогенного каталізу можна навести прискорення таких процесів як: розклад гідроген пероксиду за участю манган(IV) оксиду



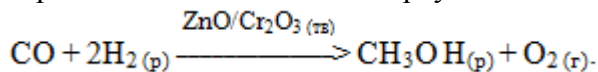
гідрування етилену на платині (рис.7.20)



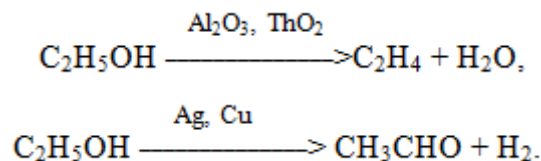
синтез амоніаку



виробництво метилового спирту



Важливою властивістю каталізаторів є їх **селективність** (вибірність) – здатність спрямовувати взаємодію одних і тих же самих речовин у різних напрямках для одержання бажаних продуктів, наприклад, розкладання етанолу за участю різних каталізаторів дозволяє одержувати різні продукти:



Каталітична активність багатьох каталізаторів зростає при додаванні невеликих кількостей **проторів** – каталітично неактивних речовин, присутність яких посилює дію каталізаторів. Наприклад, швидкість окиснення  $\text{SO}_2$  на каталізаторі  $\text{V}_2\text{O}_5$  зростає у сотні разів при додаванні проторів – сульфатів лужних металів.

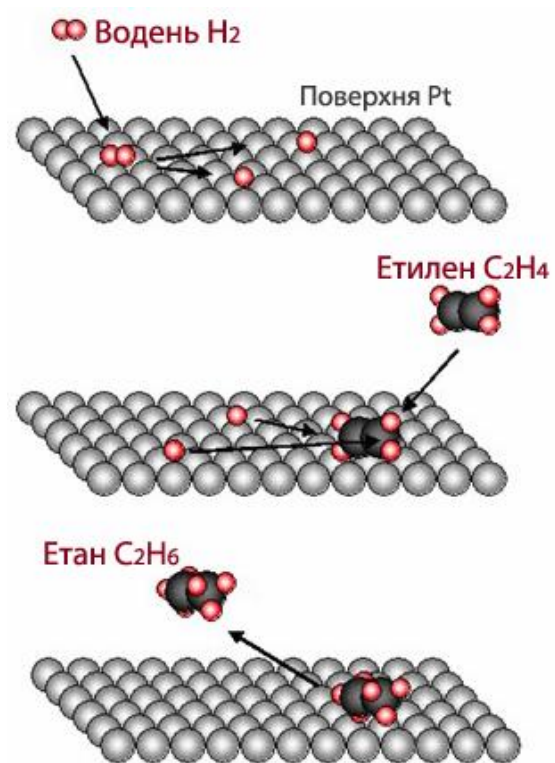


Рисунок 7.20 – Схема каталітичного гідрування етилену на платиновому каталізаторі

У той же час існують речовини, які погіршують каталітичну активність каталізаторів – **каталітичні отрути**. Так, до каталітичних отрут платинових каталізаторів належать сполуки Сульфуру, Арсену, Меркурію.

Каталізатори мають важливе значення, оскільки забезпечують економію енергії та сировини і допомагають вирішувати екологічні проблеми (очищення стічних вод, промислових та автомобільних викидів). Застосування каталізаторів необхідне і при створенні екологічно чистих маловідходних технологій.

## 7.4 ШВИДКІСТЬ ГЕТЕРОГЕННИХ РЕАКЦІЙ

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні поділу фаз, яка і вважається реакційним простором.

**Швидкістю гетерогенної реакції** називається зміна кількості речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок неї за одиницю часу на одиниці площини поверхні фаз.

$$\vartheta_{\text{гетерог}} = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta \tau},$$

де  $\Delta v$  – різниця між кількістю речовини ( $\Delta v = v_2 - v_1$ ) в кінцевий  $\tau_2$  і початковий  $\tau_1$  моменти часу,  $S$  – площа поверхні. Необхідно зазначити, що площу поверхні твердого тіла не завжди легко виміряти, тому іноді швидкість гетерогенної реакції відносять не до одиниці поверхні, а до одиниці маси чи до одиниці об'єму більш конденсованої фази.

*Особливістю кінетики гетерогенних реакцій є вплив площі реакційної поверхні на швидкість реакції.*

Залежність швидкості реакції від площі поверхні дотику фаз має дуже складний характер, але її якісне оцінювання є очевидним: при збільшенні площини дотику реагуючих речовин швидкість гетерогенної реакції зростає (рис. 7.21).

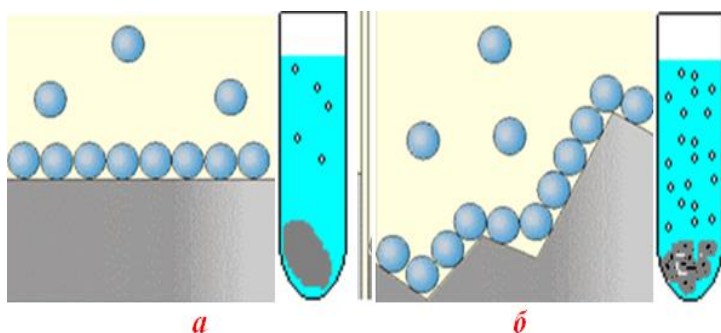


Рисунок 7.21 – Вплив площі дотику взаємодіючих фаз і стану поверхні на швидкість гетерогенної реакції



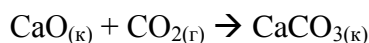
а) на ділянці, що має плоску поверхню, з твердою фазою ( $\text{CaCO}_3$ ) може одночасно контактувати менша кількість молекул  $\text{HCl}$  і, як наслідок, виділяється менше продуктів – бульбашок  $\text{CO}_2$ ;

б) розвинена поверхня твердої фази забезпечує більше можливостей для контакту реагентів і утворення продуктів реакції

Однак слід пам'ятати важливе правило:

*якщо в гетерогенній реакції безпосередньо бере участь тверда речовина, то в кінетичне рівняння не входить його концентрація, яка вважається постійною протягом перебігу реакції.*

Наприклад, для гетерогенної реакції

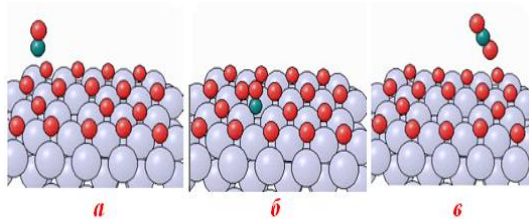


кінетичне рівняння має вигляд:

$$\vartheta = k \cdot C_{(\text{CO}_2)}$$

Більшість гетерогенних реакцій складається з трьох основних стадій (рис.7.22):

1. підведення однієї реагуючої речовини до поверхні іншої;
2. хімічна взаємодія на поверхні;
3. відведення продукту від поверхні.



*Найповільніша стадія, яка визначає швидкість реакції в цілому, називається лімітуючою.*

Рисунок 7.22 – Стадії гетерогенних реакцій: а) підведення однієї реагуючої речовини до поверхні іншої; б) хімічна взаємодія на поверхні; в) відведення продукту від поверхні

Якщо енергія активації хімічної реакції мала, то лімітуючими стадіями є перенесення речовини. Для підвищення швидкості таких реакцій посилюють конвекцію – найчастіше за допомогою перемішування. Так, горіння вугілля, хімічна стадія якого потребує невеликої енергії активації, відбувається тим швидше, чим інтенсивніше подається до вугілля кисень.

Однак для реакцій з високою енергією активації лімітуючою є друга стадія, в цьому випадку перемішування не буде прискорювати взаємодію. Наприклад, ржавіння заліза на вологому повітрі не посилюється при збільшенні подачі кисню, оскільки енергія активації цієї реакції досить значна.

*Другою особливістю швидкості гетерогенної реакції є її залежність від швидкості подачі реагенту в реакційну зону.*

Найбільше змінювання концентрації спостерігається у **дифузійному шарі** – тонкому шарі реагенту поблизу реакційної поверхні. Перенесення речовини в ньому здійснюється за рахунок дифузії. При перемішуванні товщина дифузійного шару зменшується і відповідно зростає швидкість підведення реагентів. Якщо швидкість дифузії нижча, ніж швидкість хімічної взаємодії, то лімітуючою стадією є дифузія. В такому випадку говорять, що має місце **дифузійний контроль**. Коли швидкість дифузії достатньо висока, то спостерігається **кінетичний контроль**, при якому процес лімітується власне хімічною реакцією. А при **змішаному контролі** швидкості дифузії і хімічної реакції порівнянні.

Гетерогенні процеси мають важливе значення у техніці; до них належать корозія металів і сплавів, горіння твердого палива, випалювання сульфідних руд тощо.

## 7.5 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

### 7.5.1 НЕОБОРОТНІ ТА ОБОРОТНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

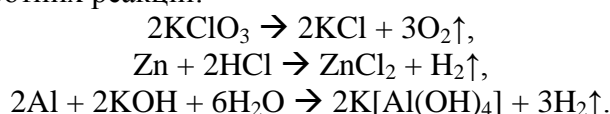
**Необоротними** називаються хімічні реакції, які перебігають лише у прямому напрямі і тривають до повного витрачання реагентів.

Умови необоротності хімічних реакцій були розглянуті в темі I (§ 1.2.5). Зараз тільки згадаємо, що для необоротних реакцій притаманні такі ознаки: (рис. 7.23): а) виділення осаду чи газу; б) утворення малодисоційованих сполук – слабких електролітів: води, слабкої кислоти чи слабкої основи; с) виділення великої кількості теплоти (горіння, вибух).



Рисунок 7.23 – Ознаки необоротності хімічних реакцій

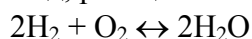
Приклади необоротних реакцій:



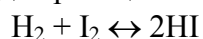
З точки зору термодинаміки, відповідно до рівняння Гіббса ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) необоротні процеси супроводжуються зменшенням ентальпії ( $\Delta H < 0$ ) і збільшенням ентропії ( $\Delta S > 0$ ) – за таких умов енергія Гіббса завжди матиме від’ємне значення ( $\Delta G < 0$ ), а це свідчить про можливість самочинного протікання необоротних реакцій.

**Оборотними** називаються реакції, які можуть відбуватися як у прямому, так і в зворотному напрямках.

Наприклад, реакція



при температурі 800-1500<sup>0</sup>С перебігає у прямому напрямку, а при 3000-4000<sup>0</sup>С – у зворотному. А для реакції



при 300-400<sup>0</sup>С характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку одночасно (рис. 7.24).

Отже, головною відмінністю оборотних реакцій є можливість перебігу прямої ( $\rightarrow$ ) і зворотної ( $\leftarrow$ ) реакцій. У рівняннях оборотних реакцій замість знаку рівності (=) або стрілки ( $\rightarrow$ ) використовують подвійну стрілку, напрямлену в протилежні боки ( $\leftrightarrow$  чи  $\rightleftharpoons$ ).

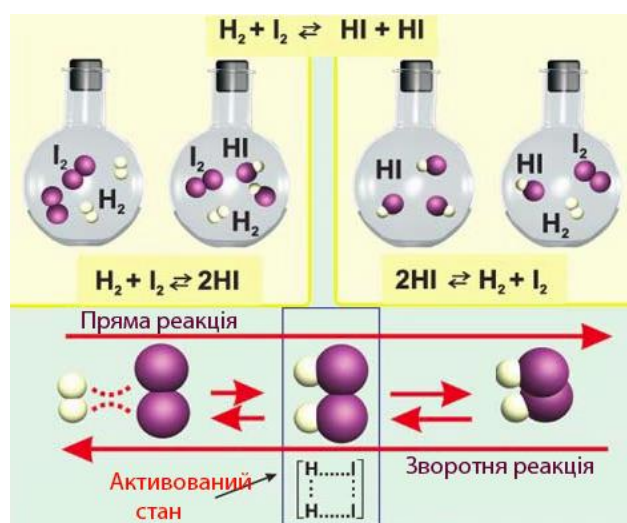


Рисунок 7.24 – Схема оборотної хімічної реакції

## 7.5.2 УМОВА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

Оборотні реакції найчастіше супроводжуються зменшенням ентальпії ( $\Delta H < 0$ ) і ентропії ( $\Delta S < 0$ ) системи, причому  $\Delta G$  може мати від’ємне значення (якщо переважає ентальпійний фактор  $\Delta H$ ) або додатне (при високих температурах, коли переважає ентропійний фактор  $T \cdot \Delta S$ ). Для таких процесів за певних умов можливий перебіг як прямої, так і зворотної реакцій.



При деякій температурі ентальпійний ( $\Delta H$ ) і ентропійний ( $T \cdot \Delta S$ ) фактори можуть зрівнятися, дві протилежних тенденції будуть зрівноважувати одна одну, тобто  $\Delta H = T \Delta S$  і  $\Delta G = 0$ . Це є термодинамічною умовою хімічної рівноваги.

**Хімічною рівновагою** називається такий стан системи, при якому концентрації всіх речовин залишаються незмінними, а швидкості прямої та зворотної реакцій є однаковими.

Хімічна рівновага має динамічний характер. Це означає, що незмінність концентрації кожної речовини, що входить до складу реакційної системи, забезпечується не припиненням взаємодії, а тим, що швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної. З цієї причини кількість будь-якої речовини у системі, що витрачається внаслідок перебігу однієї реакції, компенсується за рахунок утворення такої ж кількості цієї речовини у результаті реакції в зворотному напрямку (рис. 7.25).



Рисунок 7.25 – Оборотні реакції: до досягнення системою стану хімічної рівноваги швидкість прямої реакції зменшується (у міру витрачання вихідних речовин), а швидкість зворотної – навпаки, зростає завдяки збільшенню концентрації продуктів реакції. Після встановлення хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій зрівнюються

Подібний динамічний характер має хімічна рівновага і при фазових перетвореннях: випаровування  $\leftrightarrow$  конденсація, кристалізація речовини з розчину  $\leftrightarrow$  розчинення кристалів (рис. 7.26 а), сублімація парів з твердої фази  $\leftrightarrow$  кристалізація речовини з газоподібного стану (рис. 7.26 в), а також при хімічному процесі «димеризації молекул  $\leftrightarrow$  розпад димеру» (рис. 7.26 б), як це спостерігається при переході  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ .

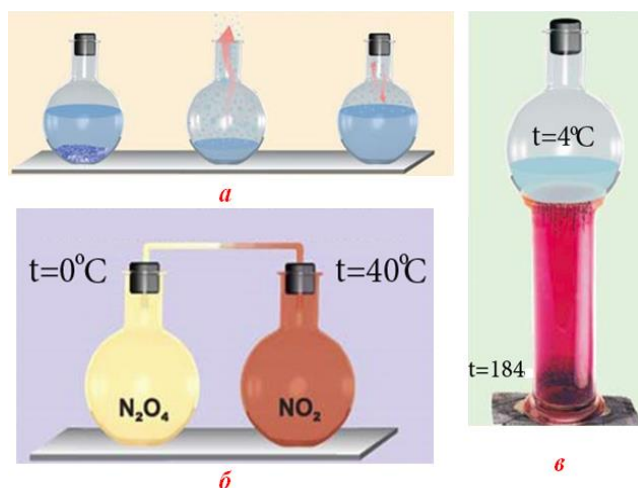


Рисунок 7.26 – Динамічний характер хімічної рівноваги при фазових і поліморфних переходах: а) кристали мідного купоросу з розчином  $\text{CuSO}_4$  (ліворуч) і з парами (праворуч); б) рівновага між молекулами  $\text{NO}_2$  і димерами  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; в) рівновага між твердим йодом  $\text{I}_2(\text{кр})$  і парами йоду  $\text{I}_2(\text{г})$

### 7.5.3 КОНСТАНТА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

У стані хімічної рівноваги концентрація (або парціальні тиски у випадку газів) вихідних речовин і продуктів реакції, називаються **рівноважними концентраціями** (або рівноважними парціальними тисками).

Для реакції загального вигляду



швидкості прямої ( $\vartheta_1$ ) і зворотної ( $\vartheta_2$ ) реакцій згідно з законом діючих мас дорівнюють:

$$\vartheta_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b,$$

$$\vartheta_2 = k_2 [L]^l \cdot [M]^m.$$

Але у стані хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові ( $\vartheta_1 = \vartheta_2$ ), тому можна прирівняти і праві частини виразів швидкостей:

$$k_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [L]^l \cdot [M]^m.$$

Якщо поділити ліву і праву частини одержаної рівності спочатку на  $k_2$ , а потім – на добуток концентрацій вихідних речовин  $[A]^a \cdot [B]^b$ , то після необхідних скорочень одержимо вираз

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (7.20)$$

При даній температурі константи швидкості прямої  $k_1$  і зворотної  $k_2$  реакцій є величинами сталими, тому їх відношення  $k_1/k_2$  теж стала величина, яка позначається великою літерою  $K$  і називається **константою рівноваги**:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (7.21)$$

Аналогічний вигляд матиме константа рівноваги для газофазних реакцій з використанням парціальних тисків ( $P'$ ):

$$K_p = \frac{(P'_L)^l \cdot (P'_M)^m}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b}. \quad (7.22)$$

Рівняння (7.21) і (7.22) є варіантами математичного виразу **закону діючих мас для стану рівноваги**:

При постійній температурі відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам (або точніше, порядкам реакції за відповідними реагентами), являє собою сталу величину і називається **константою рівноваги**.

Оскільки константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса рівнянням ізотерми Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (7.23)$$

то за відомим значенням  $\Delta G$  можна розрахувати константу хімічної рівноваги:

$$K_p = \exp(\Delta G^0 / RT). \quad (7.24)$$

Якщо всі реагенти перебувають у газоподібному стані і підпорядковані законам ідеальних газів, то зв'язок між  $K_C$  і  $K_P$  можна виразити залежністю

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v}, \quad (7.25)$$

де  $\Delta v$  – змінення кількості речовини (моль) газів у результаті реакції:  $\Delta v = (l+m) - (a+b)$ .

Як випливає з рівнянь (7.24) і (7.25) константа рівноваги залежить від температури. Якщо в (7.23) підставити вираз енергії Гіббса ( $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ) і провести перетворення, то одержимо:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 - T \Delta S^0 &= -RT \ln K_p, \\ \ln K_p &= -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \end{aligned}$$

або

$$K_p = \exp(-\Delta H^0/RT) \exp(S^0/R). \quad (7.26)$$

Із зростанням абсолютного значення  $\Delta H$  і зниженням температури чутливість константи рівноваги до змінювання температури підвищується.

#### 7.5.4 ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ХІМІЧНУ РІВНОВАГУ

Стан хімічної рівноваги за постійних умов може зберігатися будь-який час. Проте при змінюванні умов стан рівноваги порушується.

*Процес змінювання концентрацій речовин, викликаний порушенням стану рівноваги, називається зміщенням, або зсувом рівноваги.*

Змінювання зовнішніх чинників може по-різному впливати на швидкість прямої та зворотної реакцій. Внаслідок цього хімічна рівновага зміщується у той чи інший бік. Якщо відбувається збільшення концентрацій речовин, що стоять у лівій частині рівняння реакції, то вважають, що рівновага зміщується вправо, тобто у напрямку прямої реакції. А при збільшенні концентрації речовин, що стоять у правій частині рівняння реакції, рівновага зміщується вліво, у напрямку зворотної реакції.

Через деякий час у системі знову встановиться рівновага, але вже за інших умов.

Характер зміщення рівноваги залежно від дії зовнішніх чинників визначається за **принципом Ле Шательє** (1882р.):

*Якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги, подіяти зовнішнім чинником, то рівновага зміщується у напрямі процесу, який послаблює цю дію.*

Принцип Ле Шательє випливає із закону діючих мас. Якщо система за умов постійної температури перебуває у рівновазі, то при зовнішній дії константа рівноваги залишається сталою. Тому будь-яке змінювання рівноважних концентрацій (або парціальних тисків газів) однієї чи декількох речовин приводить до такого змінювання рівноважних концентрацій інших речовин (парціальних тисків), яке забезпечує сталість константи рівноваги.

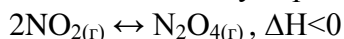
З принципу Ле Шательє випливає ряд загальних наслідків:

*при збільшенні концентрації деякої речовини, що бере участь у рівновазі, рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини; при зменшенні концентрації – у бік її утворення; при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває у стані рівноваги, зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – у бік екзотермічної; підвищення тиску приводить до зміщення рівноваги у бік утворення меншої кількості молекул газу (тобто речовин, які займають менший об'єм), а при зниженні тиску – у бік утворення більшої кількості молекул газу;*

*якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то змінювання тиску не впливає на стан рівноваги;*

каталізатор, однаково прискорюючи і пряму і зворотну реакції, не зміщує рівновагу, але сприяє її скорішому встановленню.

Надзвичайно наочним прикладом зміщення рівноваги під впливом зовнішніх чинників може бути рівноважна система



завдяки різному забарвленню її складових частин: газ  $\text{N}_2\text{O}_4$  безбарвний,  $\text{NO}_2$  – буророманевий, а рівноважна суміш, що складається з  $\text{NO}_2$  і  $\text{N}_2\text{O}_4$ , – жовта (рис. 7.27 а). З рівняння реакції видно, що пряма реакція – екзотермічна. Відповідно до принципу Ле Шательє підвищення температури зміщує рівновагу у бік ендотермічної реакції (для даного прикладу – у бік зворотної), внаслідок якої збільшується кількість  $\text{NO}_2$ , за рахунок чого колір набуває більш інтенсивного відтінку. І навпаки, охолодження рівноважної суміші прискорює перебіг прямої (екзотермічної) реакції – утворення більшої кількості безбарвного  $\text{N}_2\text{O}_4$  (рис. 7.27 б). Різна кількість молекул газу в обох частинах рівняння оборотної реакції свідчить і про вплив тиску: його підвищення зміщує рівновагу у бік прямої реакції (утворення  $\text{N}_2\text{O}_4$ ), яка дає меншу кількість молекул газу, тому забарвлення стає блідим. Зниження тиску зміщує рівновагу в системі ( $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ) у бік зворотної реакції – утворення більшої кількості молекул газу (тобто у бік утворення  $\text{NO}_2$ ), а колір стає темнішим (рис. 7.27 в).

Принцип Ле Шательє має велике практичне значення, особливо для хімічної промисловості. Однак він справедливий не тільки для хімічних реакцій, а поширюється на всі системи, що перебувають у стані динамічної рівноваги

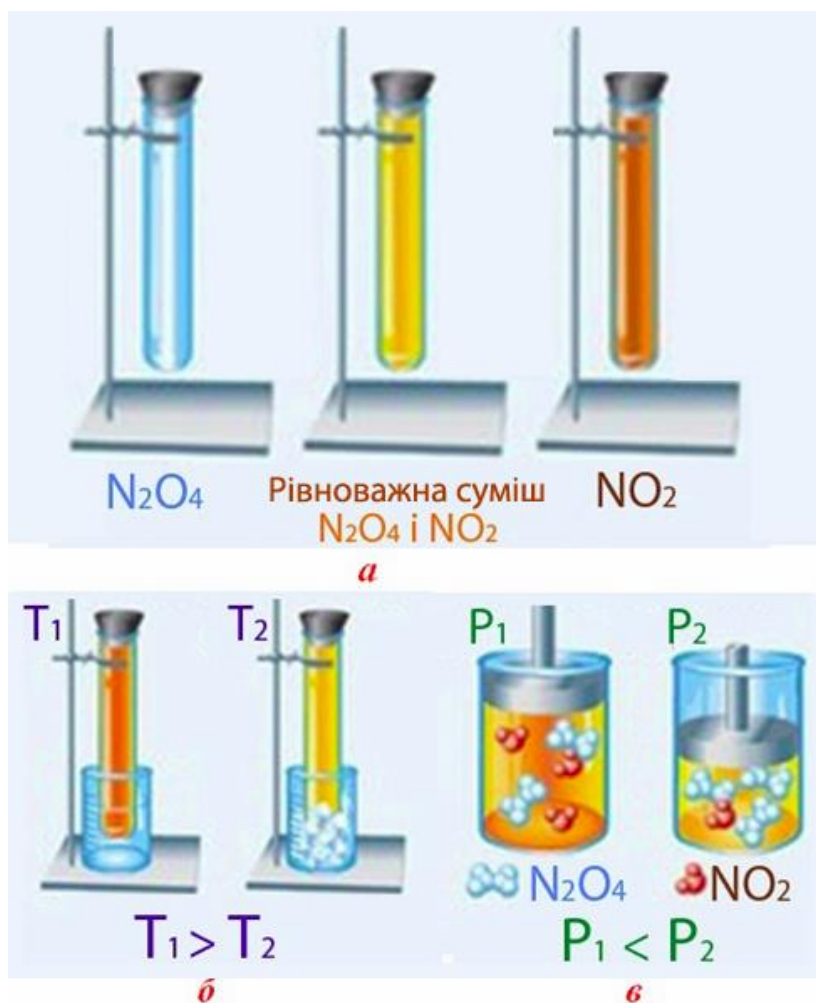
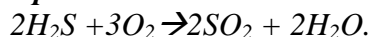


Рисунок 7.27 – Зміщення рівноваги в системі  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + Q$ : а) забарвлення індивідуальних газів  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  та їх рівноважної суміші; б) вплив температури; в) вплив тиску

## 7.6 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

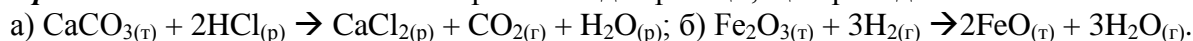
**Приклад 7.1.** Скласти кінетичне рівняння для гомогенної газофазної реакції:



**Розв'язок.** Якщо відсутні дані про порядки реакції за відповідними реагентами, то у першому наближенні можна скористатися старим формулюванням закону діючих мас і вважати, що швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин, піднесених у ступені, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам перед формулами цих речовин у рівнянні реакції. Отже, для заданої реакції кінетичне рівняння має вигляд:

$$\mathcal{G} = kc^2_{\text{H}_2\text{S}}c^3_{\text{O}_2}.$$

**Приклад 7.2.** Записати кінетичне рівняння для реакції, що проходить за схемою:



**Розв'язок.** У випадку гетерогенних реакцій концентрація твердої фази вважається постійною і не вноситься в кінетичне рівняння, тому маємо:

$$\text{а) } \mathcal{G} = kc^2_{\text{HCl}_{(\text{р})}}; \quad \text{б) } \mathcal{G} = k_1c^3_{\text{H}_2}.$$

**Приклад 7.3.** При  $509^\circ\text{C}$  константа швидкості реакції  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  дорівнює 0,16, а вихідні концентрації (моль/л):  $c_{\text{H}_2(\text{вих})} = 0,04$ ;  $c_{\text{I}_2(\text{вих})} = 0,05$ . Обчислити початкову швидкість реакції.

Як зміниться швидкість реакції, коли концентрація водню зменшиться до 0,03 моль/л?

**Розв'язок.** Відповідно до закону діючих мас початкова швидкість реакції дорівнює:

$$\mathcal{G}_{\text{поч}} = kc_{\text{H}_2(\text{вих})}c_{\text{I}_2(\text{вих})} \quad \mathcal{G}_{\text{поч}} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}.$$

До певного часу прореагувало водню:  $0,04 - 0,03 = 0,01$  моль/л. Співставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, робимо висновок, що і йоду прореагувала така ж кількість, тому його концентрація набула значення:

$[\text{I}_2] = 0,05 - 0,01 = 0,04$  моль/л. При цьому швидкість реакції

$$\mathcal{G}_{\text{поч}} = kc_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2} = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}.$$

Порівняно із початковою швидкість реакції зменшиться у

$$\mathcal{G}_{\text{поч}} / \mathcal{G} = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7 \text{ разів.}$$

**Приклад 7.4.** Як зміниться швидкість газофазної реакції  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  при підвищенні тиску у 2 рази?

**Розв'язок.** Для спрощення позначимо вихідні концентрації реагентів:  $c_{\text{NO}(\text{вих})} = a$ ,  $c_{\text{O}_2(\text{вих})} = b$ . Тоді початкова швидкість реакції

$$\mathcal{G}_{\text{поч}} = kc^2_{\text{NO}}c_{\text{O}_2} = ka^2b.$$

При підвищенні тиску в 2 рази концентрації теж зростуть удвічі:

$$c_{1\text{NO}} = 2a; \quad c_{1\text{O}_2} = 2b,$$

а швидкість реакції буде дорівнювати:

$$\mathcal{G}_1 = k(2a)^2 \cdot 2b = k4a^2 \cdot 2 = 8ka^2 \cdot b = 8\mathcal{G}_{\text{поч}}.$$

Тобто швидкість реакції збільшиться у 8 разів.

**Приклад 7.5.** У скільки разів зросте швидкість реакції  $3\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} \rightarrow 2\text{D}_{(\text{г})}$ , що проходить у закритій посудині, якщо концентрації вихідних речовин збільшити у 3 рази?

**Решение.** Позначимо концентрації (моль/л) вихідних речовин А і В буквами  $a$  і  $b$  відповідно і запишемо кінетичне рівняння:

$$\mathcal{G} = ka^3b.$$

Після збільшення концентрацій у 3 рази вони дорівнюватимуть  $3a$  і  $3b$ , тому швидкість реакції буде визначатися рівнянням

$$\vartheta_1 = k(3a)^3 \cdot 3b,$$

а збільшення швидкості – відношенням  $\vartheta_1/\vartheta$ . Тоді одержимо:

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta} = \frac{k(3a)^3 \cdot 3b}{ka^3 \cdot b} = \frac{81ka^3 \cdot b}{ka^3 \cdot b} = 81.$$

Таким чином, швидкість реакції зросла у 81 разів.

**Приклад 7.6.** Температурний коефіцієнт деякої реакції дорівнює 3. Як зміниться швидкість реакції при зниженні температури на  $40^\circ$ ?

**Розв'язок.** Перетворимо рівняння Вант-Гоффа (7.15) і підставимо дані, вважаючи, що  $(T_2 - T_1) = -40$  (оскільки температура знижується):

$$\vartheta_2/\vartheta_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} = 3^{-40/10} = 3^{-4} = 1/3^4 = 1/81.$$

Тобто при зниженні температури на  $40^\circ$  швидкість реакції зменшиться у 81 разів.

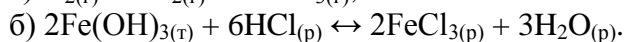
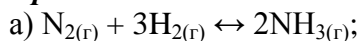
**Приклад 7.7.** При підвищенні температури від  $40^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$  швидкість реакції зросла у 9 разів. Чому дорівнює температурний коефіцієнт цієї реакції?

**Розв'язок.** Підвищення температури складає  $\Delta T = 60 - 40 = 20$ , тоді показник ступеню в рівнянні Вант-Гоффа дорівнює  $\Delta T / 10 = 20/10 = 2$ .

Підставимо дані у перетворене рівняння Вант-Гоффа ( $\vartheta_2/\vartheta_1 = \gamma^{\Delta T / 10}$ ):

$$\vartheta_2/\vartheta_1 = \gamma^2 = 9, \quad \text{звідки } \gamma = 3, \quad \text{оскільки } 3^2 = 9.$$

**Приклад 7.8.** Записати вираз константи рівноваги для оборотних процесів:



**Розв'язок.** а) Для гомогенної систем у вираз константи рівноваги вносяться концентрації всіх речовин: ті, що у рівнянні реакції стоять зліва, наводяться у знаменнику, а ті, що справа, – у чисельнику:

$$K = \frac{[\text{NH}_{3(\text{г})}]^2}{[\text{N}_{2(\text{г})}] \cdot [\text{H}_{2(\text{г})}]^3}.$$

б) для гетерогенних реакцій концентрація конденсованої фази вважається постійною, тому її не зазначають у виразі константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{FeCl}_{3(\text{р})}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}]^3}{[\text{HCl}_{(\text{р})}]^6}.$$

Одержані вирази констант рівноваги мають оцінювальний характер, оскільки для точнішого визначення константи рівноваги необхідно концентрації речовин підносити у ступені, що дорівнюють частинним порядкам реакції по кожному реагенту, а не тим коефіцієнтам, що стоять у рівнянні реакції перед формулами речовин.

**Приклад 7.9.** Обчислити константу рівноваги за деякої температури у газофазній системі  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ , якщо початкова концентрація  $\text{NO}_2$  дорівнювала  $0,30$  моль/л, а до встановлення рівноваги прореагувало  $80\%$   $\text{NO}_2$ .

**Розв'язок.** Концентрація Нітроген (IV) оксиду  $\text{NO}_2$ , що витратився внаслідок реакції до моменту встановлення рівноваги ( $80\%$ ), складає:

$$[\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 0,30 \cdot 0,80 = 0,24 \text{ моль/л},$$

а рівноважна концентрація  $\text{NO}_2$ :

$$[\text{NO}_2]_{\text{рівн}} = [\text{NO}_2]_{\text{поч}} - [\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 0,30 - 0,24 = 0,06 \text{ моль/л}.$$



З співставлення коефіцієнтів видно, що до моменту рівноваги утворилося стільки NO, скільки розклалося NO<sub>2</sub>, і вдвічі менша кількість O<sub>2</sub> порівняно з витраченою кількістю NO<sub>2</sub>, тобто:

$$v(\text{NO})_{\text{рівн}} = v(\text{NO}_2)_{\text{реакц}}, \quad v(\text{O}_2)_{\text{рівн}} = 1/2v(\text{NO}_2)_{\text{реакц}}.$$

Тоді рівноважні концентрації NO і O<sub>2</sub> дорівнюють:

$$[\text{NO}]_{\text{рівн}} = [\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 0,24 \text{ моль/л}, \\ [\text{O}_2]_{\text{рівн}} = 1/2[\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 1/2 \cdot 0,24 = 0,12 \text{ моль/л}.$$

Підставляємо рівноважні концентрації всіх речовин у вираз константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0,24^2 \cdot 0,12}{0,06^2} = 1,92.$$

**Приклад 7.10.** Рівновага у системі  $2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$  встановилася при таких концентраціях (моль/л):  $[\text{Cl}_2] = 0,8$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 2,4$ ;  $[\text{HCl}] = 1,2$ ;  $[\text{O}_2] = 1,4$ . Обчислити константу рівноваги і вихідні концентрації Cl<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O, вважаючи, що на початку реакції хлороводень у системі був відсутній.

**Розв'язок.** Згідно із законом діючих мас константа рівноваги дорівнює:

$$K = \frac{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{1,2^4 \cdot 1,4}{0,8^2 \cdot 2,4^2} = 0,788.$$

Позначимо концентрацію витраченого Cl<sub>2</sub> через x і складемо пропорцію з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції

$$\begin{array}{ccc} 2 \text{ моль Cl}_2 & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & 4 \text{ моль HCl}, \\ x \text{ моль/л Cl}_2 & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & 1,2 \text{ моль/л HCl}, \end{array}$$

$$x = \frac{2 \cdot 1,2}{4} = 0,6 \text{ моль/л}.$$

Оскільки внаслідок реакції до встановлення рівноваги витрачено 0,6 моль/л Cl<sub>2</sub>, то його вихідна концентрація дорівнювала:

$$[\text{Cl}_2]_{\text{вих}} = [\text{Cl}_2] + x = 0,8 + 0,6 = 1,4 \text{ моль/л}.$$

Перед формулою H<sub>2</sub>O в рівнянні реакції стоїть такий самий коефіцієнт, що й перед формулою Cl<sub>2</sub>, звідки робимо висновок, що витрачена концентрація H<sub>2</sub>O теж дорівнює 0,6 моль/л. Тоді вихідна концентрація водяної пари

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вих}} = [\text{H}_2\text{O}] + x = 2,4 + 0,6 = 3,0 \text{ моль/л}.$$

**Приклад 7.11.** Обчислити рівноважні концентрації речовин у системі  $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$  при 1023 К, якщо  $K_C = 1$ , а вихідні концентрації  $[\text{CO}]_{\text{вих}} = 3$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вих}} = 3$  моль/л.

**Розв'язок.** Оскільки початкові концентрації продуктів не вказані, то вважаємо, що вони дорівнювали нулю:  $[\text{CO}_2]_{\text{вих}} = 0$ ;  $[\text{H}_2]_{\text{вих}} = 0$ . Припустимо, що концентрація CO<sub>2</sub> у ході реакції збільшилася на x моль/л, тоді рівноважна концентрація  $[\text{CO}] = 0+x = x$ .

За рівнянням реакції видно, що на стільки ж збільшилася концентрація водню  $[\text{H}_2] = 0+x = x$  і зменшилися концентрації вихідних речовин, тобто  $[\text{CO}] = 3-x$  і  $[\text{H}_2\text{O}] = 3-x$ .

Підставимо рівноважні концентрації у рівняння закону діючих мас

$$K_C = 1 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{(3-x)(3-x)}.$$

Звідки одержуємо:

$$9 - 6x + x^2 = x^2, \quad 6x = 9, \quad x = 1,5.$$

Отже, рівноважні концентрації дорівнюють:

$$[\text{CO}] = 1,5 \text{ моль/л}; \quad [\text{H}_2] = 1,5 \text{ моль/л}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = 3 - x = 1,5 \text{ моль/л}; \quad [\text{CO}_2] = 3 - x = 1,5 \text{ моль/л}.$$



У тому випадку, коли константа рівноваги невідома, її можна обчислити на основі термодинамічних даних реакції, тобто:  $K_p = \exp(-\Delta G^0/RT)$  і  $K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$ .

**Приклад 7.12.** Як впливає підвищення тиску на стан рівноваги в оборотній гетерогенній системі  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} \leftrightarrow 3\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ ?

**Розв'язок.** Запишемо вирази швидкостей прямої ( $\vartheta_1$ ) та зворотної ( $\vartheta_2$ ) реакцій:

$$\vartheta_1 = k_1 [\text{CO}]; \quad \vartheta_2 = k_2 [\text{CO}_2].$$

Швидкість гетерогенної реакції не залежить від концентрації твердої фази ( $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})}$  і  $\text{FeO}_{(\text{т})}$ ), а число молекул газу в лівій і правій частинах рівняння реакції є однаковим, тому змінення тиску однаковою мірою змінює швидкість як прямої, так і зворотної реакцій і зміщення рівноваги не відбувається.

**Приклад 7.13.** В якому напрямку буде зміщуватися рівновага у гомогенній газофазній системі  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$ , якщо при постійній температурі збільшити тиск у 4 рази?

**Розв'язок.** Відповідно до закону діючих мас швидкості прямої ( $\vartheta_{\text{пр}}$ ) і зворотної ( $\vartheta_{\text{звор}}$ ) реакцій виражаються за допомогою кінетичних рівнянь:

$$\begin{aligned} \vartheta_{\text{пр}} &= k_1 \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2], \\ \vartheta_{\text{звор}} &= k_2 \cdot [\text{SO}_3]^2. \end{aligned}$$

Збільшення тиску в 4 рази викличе збільшення концентрації кожної речовини у системі теж у 4 рази. Тоді швидкості прямої ( $\vartheta'_{\text{пр}}$ ) і зворотної ( $\vartheta'_{\text{звор}}$ ) реакцій зростуть так:

$$\begin{aligned} \vartheta'_{\text{пр}} &= k_1 \cdot (4[\text{SO}_2])^2 \cdot 4[\text{O}_2] = 64k_1 \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = 64\vartheta_{\text{пр}}, \\ \vartheta'_{\text{звор}} &= k_2 \cdot (4[\text{SO}_3])^2 = 16k_2 \cdot [\text{SO}_3]^2 = 16\vartheta_{\text{звор}}. \end{aligned}$$

Розрахунки доводять, що при підвищенні тиску в системі у 4 рази швидкість прямої реакції зросла в 64 рази, а швидкість зворотної – тільки у 16 разів. З цього випливає, що хімічна рівновага зміщується у бік перебігу прямої реакції.

**Приклад 7.14.** Як буде зміщуватися рівновага в системі  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ ,  $\Delta H > 0$  при додаванні  $\text{CH}_4$ ; при збільшенні тиску; при підвищенні температури?

**Розв'язок.** а) Якщо в систему додати  $\text{CH}_4$ , тобто збільшити його концентрацію, прискориться пряма реакція і рівновага буде зміщуватися у бік витрачання доданої речовини, тобто вправо. Прискорення прямої реакції приведе до збільшення концентрації продуктів реакції  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2$  і зменшення концентрації водяної пари. Процес буде протікати до тих пір, поки не встановиться нова рівновага з такими концентраціями усіх компонентів, щоб співвідношення між ними, яке визначається константою рівноваги, залишалось постійним.

б) Відповідно до принципу Ле Шательє збільшення загального тиску у системі зміщує рівновагу в бік зменшення тиску, тобто у бік зменшення кількості молів газу, що досягається при протіканні зворотної реакції (зліва  $\sum \nu = 3$  моль, справа  $\sum \nu = 5$  моль).

в) Оскільки пряма реакція ендотермічна ( $\Delta H > 0$ ), то підвищення температури у системі буде зміщувати рівновагу вправо – саме у бік ендотермічної реакції. Це можна пояснити таким чином. Підвищення температури спричиняє збільшення константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2},$$

тому необхідно, щоб добуток концентрацій продуктів реакції зростав значніше, ніж добуток концентрацій вихідних речовин, що реалізується лише при зміщенні рівноваги у бік прямої реакції.

**Приклад 7.15.** При деякій температурі у газофазній системі  $A_{(г)}+B_{(г)}\leftrightarrow C_{(г)}$ ,  $\Delta H^0 < 0$  встановилася рівновага. Як впливає на концентрацію речовини С: а) підвищення тиску; б) зменшення концентрації речовини А; в) зростання температури; г) додавання каталізатору?

**Розв'язок.** а) З принципу Ле-Шательє випливає, що підвищення тиску зміщує хімічну рівновагу в бік утворення меншої кількості молекул газу, в даному випадку – в бік прямої реакції, внаслідок якої утворюється речовина С. Отже, концентрація речовини С збільшиться. До того ж висновку можна прийти на підставі простих розрахунків згідно з законом діючих мас. Позначимо рівноважні концентрації речовин:  $[A]=a$ ,  $[B]=b$ ,  $[C]=c$ . Тоді швидкості прямої  $\vartheta_1$  і зворотної  $\vartheta_2$  реакцій у стані рівноваги дорівнюють:

$$\begin{aligned}\vartheta_1 &= k_1 a \cdot b, \\ \vartheta_2 &= k_2 c.\end{aligned}$$

Припустимо, що тиск у системі підвишився у  $n$  разів. Відповідно до цього концентрація кожної речовини теж зросла у  $n$  разі, а швидкості прямої ( $\vartheta'_{пр}$ ) і зворотної ( $\vartheta'_{обр}$ ) реакцій тепер стали такими:

$$\begin{aligned}\vartheta'_{пр} &= k_1 n a \cdot n b = n^2 k_1 a \cdot b = n^2 \vartheta_1, \\ \vartheta'_{звор} &= k_2 n \cdot c = n k_2 c = n \vartheta_2.\end{aligned}$$

Видно, що при підвищенні тиску в  $n$  разів швидкість прямої реакції зросла значніше (у  $n^2$  разів), ніж швидкість зворотної реакції (тільки у  $n$  разів), тому і рівновага зміщується у бік прямої реакції, що приведе до збільшення концентрації речовини С.

б) Зменшення концентрації вихідної речовини А відповідно до принципу Ле-Шательє буде сприяти зміщенню рівноваги у бік реакції, внаслідок якої відбувається утворення цієї речовини, тобто у бік зворотної реакції. А це приведе до витрачання речовини С і, отже, до зменшення його концентрації.

в) Оскільки  $\Delta H^0 < 0$ , то теплота виділяється, пряма реакція є екзотермічною. Тодв згідно з законом термохімії (Лавуазьє-Лапласа) зворотна реакція – ендотермічна. А з принципу Ле-Шательє випливає, що підвищення температури зміщує рівновагу у бік ендотермічної реакції (у даному випадку – зворотної), яка проходить з поглинанням теплоти. Тому концентрація речовини С зменшиться.

г) Додавання каталізатору рівною мірою прискорює пряму і зворотну реакцію, не зміщуючи рівновагу, тому відносна концентрація речовини не зміниться.

## 7.7 ВИСНОВКИ

Хімічна кінетика вивчає швидкість і механізми перебігу хімічних реакцій, а також чинники, що на них впливають.

Швидкість хімічної реакції визначається зміненням кількості речовини за одиницю часу в одиниці реакційного простору, яким для гомогенних процесів вважається об'єм, а для гетерогенних – площа поділу реагуючих фаз.

Залежність швидкості реакції від концентрації взаємодіючих речовин підкоряється закону діючих мас і визначається добутком концентрацій реагуючих речовин, піднесених у степені, що дорівнюють порядкам реакції за відповідними реагентами.

Вплив температури на швидкість реакції урахуюють за допомогою емпіричного правила Вант-Гоффа чи, точніше, на основі енергії активації, що характеризує енергію активованого комплексу – проміжного стану, через який проходить реакція.

Каталізатори прискорюють перебіг реакцій завдяки зниженню енергії активації.

При рівності швидкостей прямої та зворотної реакцій в системі встановлюється хімічна рівновага, при якій концентрації всіх речовин залишаються незмінними. Під дією зовнішніх факторів відбувається зсув хімічної рівноваги. Характер і напрямок зсуву визначається принципом Ле-Шательє.

## 7.8 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ХІМІЧНА КІНЕТИКА І ХІМІЧНА РІВНОВАГА»


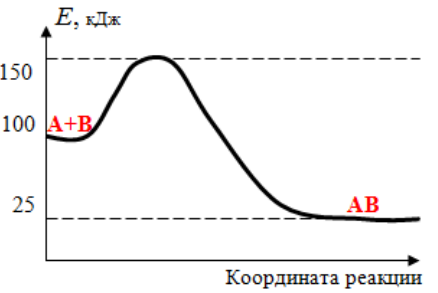
### 7.8.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний.

№	Зміст завдання та варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Що є предметом вивчення хімічної кінетики? а) теплові ефекти хімічних реакцій; б) внутрішня енергія системи у ході реакції; в) швидкість і механізми хімічних реакцій; г) теплоти утворення речовин.	в) швидкість і механізми хімічних реакцій
2.	Виберіть назву величини, що визначається кількістю молекул, які беруть участь в елементарному акті взаємодії. а) порядок реакції; б) молекулярність; в) стехіометричний коефіцієнт; г) індекс.	б) молекулярність
3.	Вкажіть, як називається математичний вираз залежності швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. а) кінетичне рівняння; б) порядок реакції; в) закон стехіометричних співвідношень; г) експоненційна залежність.	а) кінетичне рівняння
4.	Виберіть правильне твердження щодо кінетичного рівняння швидкості реакції. а) зв'язує змінення внутрішньої енергії з часом; б) зв'язує швидкість реакції з концентрацією речовин; в) визначає кінцеву концентрацію продуктів реакції; г) визначає змінення мас вихідних речовин.	б) зв'язує швидкість реакції з концентрацією речовин
5.	Вкажіть, яка з величин – середня чи істинна (або миттєва) швидкість – є найточнішою та чому. а) середня, оскільки вона характеризує кінетику реакції в цілому; б) істинна, тому що вона визначається тангенсом кута нахилу до кривої, що виражає залежність концентрації від часу; в) істинна, оскільки вона визначає швидкість реакції в кожний момент часу; г) середня, тому що вона залежить від концентрації вихідних речовин.	в) істинна, оскільки вона визначає швидкість реакції в кожний момент часу


6.	Вкажіть, як називається сукупність послідовність елементарних стадій, з яких складається хімічна реакція. а) молекулярність; б) порядок реакції; в) кінетичне рівняння; г) механізм реакції.	г) механізм реакції
7.	Які зіткнення між частинками реагуючих речовин називаються ефективним? а) при яких не змінюється енергія частинок; б) що відбуваються миттєво; в) при яких частинки піддаються прямому зіткненню; г) при яких частинки мають певний надлишок енергії, необхідний для взаємодії між ними.	г) при яких частинки мають певний надлишок енергії, необхідний для взаємодії між ними
8.	Виберіть критерій, за яким визначають швидкість хімічної реакції: а) природа утворених продуктів реакцій; б) тепловий ефект реакції; в) змінення концентрацій реагуючих речовин за одиницю часу; г) зміщення стану рівноваги в системі.	в) змінення концентрацій реагуючих речовин за одиницю часу
9.	Виберіть правильне твердження щодо змінення швидкості реакції під впливом перелічених факторів. а) зростає при введенні у реакційну систему інгібіторів; б) зменшується при введенні у реакційну систему каталізатора; в) зростає при зниженні температури; г) зростає при підвищенні температури.	г) зростає при підвищенні температури
10.	Виберіть твердження щодо впливу певних чинників на швидкість газофазної реакції. а) не залежить від тиску; б) не залежить від температури; в) зменшується при збільшенні концентрації; г) зростає при підвищенні тиску.	г) зростає при підвищенні тиску
11.	Вкажіть величину, яка називається порядком реакції за відповідним реагентом. а) величина, що дорівнює показнику ступеню, в який слід піднести концентрацію реагенту, щоб теоретично обчислена швидкість реакції співпала з експериментально визначеною; б) величина, що завжди співпадає з стехіометричним коефіцієнтом перед формулою реагента; в) величина, яка визначається молекулярністю реакції; г) величина, яка чисельно дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин 1 моль/л.	а) величина, що дорівнює показнику ступеню, в який слід піднести концентрацію реагента, щоб теоретично обчислена швидкість реакції співпала з експериментально визначеною
12.	Вкажіть чинник, від якого не залежить константа швидкості хімічної реакції. а) умови проведення реакції; б) температура; в) природа реагуючих речовин; г) концентрації речовин.	г) концентрації речовин
13.	Виберіть твердження, яке розкриває фізичний зміст константи швидкості реакції. а) це величина, що дорівнює показнику ступеня, в який слід піднести концентрацію реагенту, щоб теоретично обчислена швидкість співпала з експериментальною; б) це величина, що визначається стехіометричним коефіцієнтом перед формулою реагенту в рівнянні реакції; в) це величина, що визначається молекулярністю реакції; г) це величина, що характеризує швидкість реакції за умов, при яких концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л.	г) це величина, що характеризує швидкість реакції за умов, при яких концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л

14.	Газофазна реакція відбувається за рівнянням: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ . Виберіть який вираз є вірним для визначення швидкості даної хімічної реакції. а) $\vartheta = k \cdot C^2_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2}$ ; б) $\vartheta = k \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2}$ ; в) $\vartheta = k \cdot C^2_{\text{SO}_2} \cdot C^2_{\text{O}_2}$ ; г) $\vartheta = k \cdot C^2_{\text{SO}_2}$ .	а) $\vartheta = k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$ $\vartheta = k \cdot C^2_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2}$
15.	Виберіть рівняння, яке є виразом закону діючих мас для реакції $\text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2_{(т)}$ . а) $\vartheta = k[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ ; б) $\vartheta = k \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$ в) $\vartheta = k \cdot C_{\text{CaO}} \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$ г) $\vartheta = [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ .	б) $\vartheta = k \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$ $\vartheta = k \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$
16.	Газофазна реакція проходить в одну стадію за схемою $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ . Виберіть рівняння для виразу її швидкості. Виберіть рівняння, яке є виразом закону діючих мас для реакції а) $\vartheta = k \cdot c_A$ ; б) $\vartheta = k \cdot c^2_A$ ; в) $\vartheta = k \cdot c_A \cdot c_B$ ; г) $\vartheta = k \cdot c^2_A \cdot c_B$ .	г) $\vartheta = k \cdot C^2_A \cdot C_B$
17.	Механізм реакції $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 2\text{C}$ умовно можна записати як послідовність чотирьох стадій: <b>I.</b> $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{K} + \text{D}$ (повільно); <b>II.</b> $\text{B} + \text{D} \rightarrow \text{E}$ (помірно швидко); <b>III.</b> $\text{B} + \text{K} \rightarrow \text{M}$ (дуже швидко); <b>IV.</b> $\text{M} + 2\text{E} \rightarrow \text{C}$ (швидко). Виберіть кінетичне рівняння цієї реакції. а) $\vartheta = k \cdot C_B \cdot C_K$ ; б) $\vartheta = k \cdot C_A \cdot C^2_B$ ; в) $\vartheta = k \cdot C_M \cdot C^2_E$ ; г) $\vartheta = k \cdot C_A \cdot C_B$ .	г) $\vartheta = k \cdot C_A \cdot C_B$
18.	Обчисліть, у скільки разів зросте швидкість реакції $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl}_2$ , що відбувається у газовій фазі, якщо при незмінній температурі підвищити тиск у системі у 3 рази. а) у 9 разів; б) у 6 разів; в) у 27 разів; г) не зміниться.	в) у 27 разів
19.	Обчисліть, як зміниться швидкість реакції $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ , що відбувається у газовій фазі, якщо при незмінній температурі концентрацію NO зменшити і одночасно концентрацію $\text{O}_2$ збільшити у 2 рази. а) зменшиться у 2 рази; б) зросте в 2 рази; в) зменшиться у 4 рази; г) зросте в 4 рази.	а) зменшиться у 2 рази
20.	Виберіть дію, за допомогою якої можна суттєво прискорити гетерогенну реакцію $\text{Mg}_{(тв)} + 2\text{HCl}_{(р-н)} \rightarrow \text{MgCl}_{2(р-н)} + \text{H}_{2(г)}$ . а) піддати систему електромагнітному опромінюванню; б) припинити перемішування; в) подрібнити магній, завдяки чому збільшиться площа контакту реагуючих речовин; г) додати у систему інгібітор.	в) подрібнити магній, завдяки чому збільшиться площа контакту реагуючих речовин
21.	Обчисліть, у скільки разів збільшиться швидкість газофазної хімічної реакції $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при збільшенні концентрації вихідних речовин у 4 рази. а) у 16 разів; б) у 64 рази; в) у 32 рази; г) у 96 разів.	б) у 64 рази
22.	Обчисліть, у скільки разів зменшиться швидкість газофазної хімічної реакції $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ при збільшенні реакційного об'єму в 2 рази. а) у 4 рази; б) у 12 разів; в) у 8 разів; г) у 16 разів.	в) у 8 разів
23.	Виберіть твердження щодо енергії, яку необхідно надати молекулам для переведення їх у активний стан. а) бар'єр активації; б) енергія активації; в) поріг активації; г) ентальпія реакції.	б) енергія активації

24.	<p>Виберіть визначення енергії активації.</p> <p>а) загальна енергія реагуючих речовин;  б) надлишкова енергія (у порівнянні з середньою енергією молекул), яка необхідна для протікання хімічної реакції;  в) різниця між енергіями прямої та зворотної реакцій;  г) сума потенціальної та кінетичної енергій всіх частинок у системі.</p>	<p>б) надлишкова енергія (у порівнянні з середньою енергією молекул), яка необхідна для протікання хімічної реакції</p>
25.	<p>Виберіть правильне твердження щодо активованого комплексу.</p> <p>а) сукупність молекул у системі, в якій проходить хімічна реакція;  б) молекули, що мають достатню енергію для вступу в хімічну реакцію;  в) перехідний стан, при якому зв'язки у молекулах реагентів вже послаблені, але ще до кінця не зруйновані, а нові зв'язки вже намітилися, але ще не утворилися;  г) система, в якій відбувається хімічна взаємодія.</p>	<p>в) перехідний стан, при якому зв'язки у молекулах реагентів вже послаблені, але ще до кінця не зруйновані, а нові зв'язки вже намітилися, але ще не утворилися</p>
26.	<p>Вкажіть, як змінюється енергія активованого комплексу порівняно з енергіями системи у вихідному і кінцевому станах.</p> <p>а) енергія системи не змінюється;  б) енергія активованого комплексу більша, ніж у вихідному і кінцевому станах;  в) енергія активованого комплексу менша, ніж у вихідному і кінцевому станах;  г) енергія активованого комплексу більше енергії у вихідному стані, але менше, ніж у кінцевому.</p>	<p>б) енергія активованого комплексу більша, ніж у вихідному і кінцевому станах</p>
27.	<p>Виходячи з діаграми визначте енергію активації (кДж/моль) для реакції <math>A + B \rightarrow AB</math>.</p>  <p>а) <math>E_A = +16</math>кДж/моль; б) <math>E_A = +12</math>кДж/моль;  в) <math>E_A = +8</math>кДж/моль; г) <math>E_A = +4</math>кДж/моль.</p>	<p>г) <math>E_A = +4</math>кДж/моль.</p>
28.	<p>Виходячи з діаграми визначте тепловий ефект реакції <math>A + B \rightarrow AB</math>.</p>  <p>а) <math>\Delta H = -125</math>кДж; б) <math>\Delta H = +75</math>кДж;  в) <math>\Delta H = -75</math>кДж; г) <math>\Delta H = +50</math>кДж.</p>	<p>в) <math>\Delta H = -75</math> кДж</p>

29.	Обчисліть, у скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури на $30^{\circ}$ , якщо температурний коефіцієнт $\gamma=2$ . а) у 6 разів; б) у 2 рази; в) у 8 разів; г) у 60 разів.	в) у 8 разів
30.	Для деякої реакції температурний коефіцієнт $\gamma=3$ . Обчисліть, як зміниться швидкість цієї реакції при зниженні температури на $40^{\circ}$ . а) зменшиться у 81 разів; б) зменшиться у 120 разів; в) збільшиться у 120 разів; г) збільшиться у 81 разів.	а) зменшиться у 81 разів
31.	Обчисліть, у скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури на $20^{\circ}\text{C}$ , якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 3. а) у 9 разів; б) у 6 разів; в) у 18 разів; г) у 27 разів.	а) у 9 разів
32.	Вкажіть, у скільки разів зростає швидкість більшості реакцій з підвищення температури на $20^{\circ}\text{C}$ . а) у 2–4 рази; б) у 4–16 разів; в) у 8–64 рази; г) у 1,5–2 рази.	б) у 4–16 разів
33.	Обчисліть, у скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури на $40^{\circ}\text{C}$ , якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 2? а) у 9 разів; б) у 16 разів; в) у 32 рази; г) у 64 рази.	б) у 16 разів
34.	Вкажіть відмінні особливості гетерогенних реакцій. а) у залежності швидкості реакції від площі реакційної поверхні та від інтенсивності підведення реагентів і відведення продуктів з реакційної зони; б) у дифузійному контролі, при якому лімітуючою стадією (найповільнішою) є швидкість дифузії; в) у кінетичному контролі, при якому лімітуючою стадією є власно процес хімічної взаємодії; г) у змішаному контролі, при якому швидкість дифузії сумірна зі швидкістю хімічної взаємодії між реагентами.	а) у залежності швидкості реакції від площі реакційної поверхні та від інтенсивності підведення реагентів і відведення продуктів з реакційної зони
35.	Виберіть твердження щодо каталізатора. а) входить до складу продуктів реакції; б) не змінює швидкості реакції, але збільшує енергію активації; в) змінює швидкість хімічної реакції; г) зменшує теплоту утворення продуктів реакції.	в) змінює швидкість хімічної реакції
36.	Виберіть твердження, щодо інгібітора. а) збільшує швидкість реакції; б) сповільнює перебіг реакції; в) не змінює швидкість реакції; г) є реакційним середовищем для хімічних перетворень.	б) сповільнює перебіг реакції
37.	Вкажіть, як називається речовина, що бере участь у реакції та прискорює її, але сама при цьому не витрачається. а) промотор; б) активатор; в) каталізатор; г) інгібітор.	в) каталізатор
38.	Вкажіть, завдяки якому чиннику каталізатор прискорює перебіг реакції. а) підвищенню енергії активації; б) зниженню енергії активації; в) збільшенню теплового ефекту; г) зменшенню теплового ефекту.	б) зниженню енергії активації



39.	<p>Виберіть лінію, якою відмічений на діаграмі хід реакції між речовинами А і В у присутності каталізатора.</p>  <p style="text-align: center;">Координата реакції</p>	б) b
40.	<p>Вкажіть функцію, яку виконує твердий <math>MnO_2</math>, при внесенні якого в рідкий гідроген пероксид відбувається миттєвий розклад <math>H_2O_2</math>.</p> <p>а) промотор; б) гомогенний каталізатор; в) гетерогенний каталізатор; г) інгібітор.</p>	в) гетерогенний каталізатор
41.	<p>Назвіть каталітично неактивні речовини, присутність яких у реакційному середовищі посилює дію каталізатора.</p> <p>а) каталітична добавка; б) інгібітор; в) промотор; г) каталітична отрута.</p>	в) промотор
42.	<p>Зважаючи на те, що у стані рівноваги концентрації речовин не змінюються, поясніть, чому хімічна рівновага є динамічною.</p> <p>а) тому що на стан хімічної рівноваги можуть впливати різні зовнішні фактори; б) тому що незмінність концентрацій речовин зумовлюється рівністю швидкостей прямої та зворотної реакції; в) тому що змінення зовнішніх факторів викликає зміщення хімічної рівноваги; г) тому що хімічна рівновага динамічно реагує на змінення температури, концентрації та тиску.</p>	б) тому що незмінність концентрацій речовин зумовлюється рівністю швидкостей прямої та зворотної реакції
43.	<p>Вкажіть причину, за якої константа хімічної рівноваги не залежить від самих концентрацій.</p> <p>а) у стані рівноваги концентрації речовин залишаються постійними, то їх відношення теж є постійною величиною; б) константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса рівнянням ізотерми Вант-Гоффа; в) константа рівноваги обчислюється відповідно до закону діючих мас; г) константа рівноваги залежить від температури і тиску в системі.</p>	а) у стані рівноваги концентрації речовин залишаються постійними, то їх відношення теж є постійною величиною
44.	<p>Виберіть характеристику стану рівноваги для оборотного процесу:</p> <p>а) сталість суми теплот утворення продуктів реакції; б) константа швидкості прямої реакції; в) константа рівноваги; г) сталість теплового ефекту реакції.</p>	в) константа рівноваги

45.	<p>Виберіть правильний вираз константи рівноваги К для гомогенної системи <math>\text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}</math>.</p> <p>а) <math>\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^3}</math>; б) <math>\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]^3}</math>; в) <math>\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CO}]}</math>; г) <math>\frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3}</math>.</p>	$\text{г) } \frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3}$
46.	<p>Виберіть правильний вираз константи рівноваги К для гетерогенної системи <math>3\text{C}_{(т)} + 2\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(г)} + 2\text{CO}_{2(г)}</math>.</p> <p>а) <math>\frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{CO}_2]^2}{[\text{C}]^3 \cdot [\text{H}_2]^2}</math>; б) <math>\frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{CO}]^2}{[\text{H}_2]^2}</math>;  в) <math>\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^2}</math>; г) <math>\frac{[\text{H}_2]^2}{[\text{C}]^3 \cdot [\text{H}_2]^2}</math>.</p>	$\text{б) } \frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{CO}]^2}{[\text{H}_2]^2}$
47.	<p>Виберіть правильне твердження щодо швидкості прямої реакції в стані рівноваги.</p> <p>а) дорівнює нулю; б) перебільшує швидкість зворотної реакції;  в) дорівнює швидкості зворотної реакції;  г) менше швидкості зворотної реакції.</p>	<p>в) дорівнює швидкості зворотної реакції</p>
48.	<p>Вкажіть, у який бік зміщується хімічна рівновага в газофазній системі при зниженні тиску.</p> <p>а) у бік гетерогенної реакції;  б) у бік екзотермічної реакції;  в) у бік утворення більшої кількості молекул газу;  г) в сторону утворення меншої кількості молекул газу.</p>	<p>в) у бік утворення більшої кількості молекул газу</p>
49.	<p>Вкажіть, як змінюється рівноважний стан системи при додаванні каталізатора.</p> <p>а) зміщується у бік прямої реакції; б) зміщується у бік зворотної реакції;  в) залишається незмінним;  г) зміщується спочатку в бік прямої реакції, а потім – у зворотному напрямку.</p>	<p>в) залишається незмінним</p>
50.	<p>Вкажіть, як змінюється швидкість зворотної реакції в рівноважній системі при збільшенні концентрації вихідних речовин.</p> <p>а) зменшується;  б) збільшується;  в) не змінюється;  г) спочатку зменшується, а потім зростає.</p>	<p>а) зменшується</p>
51.	<p>Вкажіть, як і чому необхідно змінити загальний тиск у рівноважній системі <math>4\text{NH}_{3(г)} + 5\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 4\text{NO}_{(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(г)}</math> для збільшення виходу продукту прямої реакції NO.</p> <p>а) тиск необхідно підвищити, оскільки при цьому збільшуються концентрації всіх речовин у системі;  б) тиск необхідно знизити, тому що згідно з принципом Ле Шательє при цьому рівновага зміщується у бік утворення більшої кількості молекул газу;  в) змінення тиску не зміщує рівновагу системи, в якій кількості речовини газоподібних вихідних речовин і продуктів реакції однакові;  г) тиск необхідно підвищити, тому що при цьому зменшується ентропія системи.</p>	<p>б) тиск необхідно знизити, тому що згідно з принципом Ле Шательє при цьому рівновага зміщується у бік утворення більшої кількості молекул газу</p>

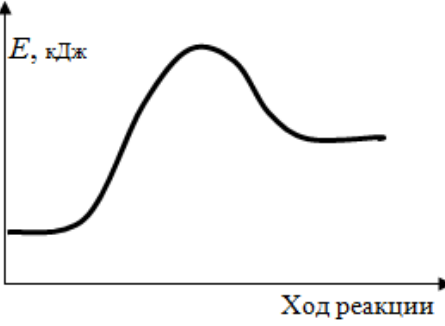
52.	<p>Вкажіть, як і чому необхідно змінити температуру для збільшення виходу водню в гомогенній газофазній системі <math>\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2</math>; <math>\Delta H &gt; 0</math>.</p> <p>а) температуру необхідно знизити, тоді рівновага зміститься у бік утворення більшої кількості молекул газу;  б) змінення температури не зміщує рівновагу системи;  в) температуру необхідно підвищити, тому що при цьому рівновага зміщується у бік ендотермічної реакції;  г) температуру необхідно знизити, тому що при цьому рівновага зміщується у бік екзотермічної реакції;</p>	<p>в) температуру необхідно підвищити, тому що при цьому рівновага зміщується у бік ендотермічної реакції</p>
53.	<p>Вкажіть, як і чому змінення тиску впливає на стан хімічної рівноваги у системі <math>\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{r}) + 4\text{H}_2(\text{r}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{r})</math>.</p> <p>а) підвищення тиску зміщує рівновагу в бік утворення меншої кількості молекул газу;  б) змінення тиску не зміщує рівновагу системи, оскільки кількості молекул газу вихідних речовин і продуктів реакції однакові;  в) зниження тиску зміщує рівновагу в бік утворення більшої кількості молекул газу;  г) підвищення тиску збільшує концентрації всіх речовин в системі, тому рівновага зміщується у бік витрачання тієї речовини, концентрація якої зростає більшою мірою.</p>	<p>б) змінення тиску не зміщує рівновагу системи, оскільки кількості молекул газу вихідних речовин і продуктів реакції однакові</p>
54.	<p>Вкажіть, у якому напрямку зміститься рівновага внаслідок зниження тиску в газовій системі <math>2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2</math>.</p> <p>а) у бік прямої реакції; б) у бік зворотної реакції;  в) не зміститься; г) спочатку вліво, а потім вправо.</p>	<p>б) у бік зворотної реакції</p>
55.	<p>Виберіть реакційну систему, у якій змінення тиску не впливає на зміщення рівноваги.</p> <p>а) <math>2\text{H}_2(\text{r}) + \text{CO}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{r})</math>; б) <math>3\text{H}_2(\text{r}) + \text{N}_2(\text{r}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{r})</math>;  в) <math>\text{CaCO}_3(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{r})</math>; г) <math>\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})</math>.</p>	<p>г) <math>\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})</math>.</p>
56.	<p>Вкажіть чинник, за допомогою якого можна змістити рівновагу в системі <math>\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}</math> (<math>\Delta H &gt; 0</math>) у бік протікання прямої реакції.</p> <p>а) зниження температури; б) підвищення тиску;  в) зниження температури та підвищення тиску;  г) підвищення температури та зниження тиску.</p>	<p>г) підвищення температури та зниження тиску</p>
57.	<p>Визначте напрямок зміщення рівноваги внаслідок підвищення температури в системі <math>2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}</math>, <math>\Delta H &lt; 0</math>.</p> <p>а) у бік прямої реакції; б) у бік зворотної реакції;  в) зміщується спочатку вліво, а потім вправо; г) не зміщується.</p>	<p>б) у бік зворотної реакції</p>
58.	<p>Визначте напрямок зміщення рівноваги внаслідок підвищення температури в системі <math>\text{CH}_4(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{r})</math>.</p> <p>а) рівновага не зміщується  б) у бік прямої реакції;  в) у бік зворотної реакції;  г) спочатку у бік прямої реакції, а потім – зворотної.</p>	<p>в) у бік зворотної реакції</p>
59.	<p>Вкажіть систему, у якій підвищення тиску призведе до зміщення рівноваги у бік виходу продуктів прямої реакції.</p> <p>а) <math>2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})</math>;  б) <math>\text{N}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{r}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{r})</math>;  в) <math>\text{CaCO}_3(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})</math>;  г) <math>\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})</math>.</p>	<p>б) <math>\text{N}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{r}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{r})</math></p>

60.	Вкажіть систему, у якій зниження температури призведе до зміщення рівноваги у бік утворення вихідних речовин. а) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2, \Delta H > 0$ ; б) $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3, \Delta H < 0$ ; в) $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{iso-C}_4\text{H}_{10}, \Delta H = 0$ ; г) $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})}, \Delta H < 0$ .	а) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2, \Delta H > 0$
61.	Вкажіть систему, у якій підвищення тиску призведе до зміщення рівноваги у бік утворення продуктів реакції. а) $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{r})}$ ; б) $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ ; в) $\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$ ; г) $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})}$ .	г) $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})}$
62.	Вкажіть систему, у якій змінення тиску не впливає на стан хімічної рівноваги. а) $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$ ; б) $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ ; в) $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ ; г) $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ .	г) $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
63.	Виберіть схему оборотної реакції, в якій відбувається зміщення хімічної рівноваги внаслідок змінення тиску в системі. а) $\text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{D}_{(\text{r})} + \text{M}_{(\text{r})}$ ; б) $\text{A}_{(\text{тв})} + \text{B}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{D}_{(\text{r})}$ ; в) $\text{B}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{D}_{(\text{r})} + \text{M}_{(\text{r})}$ ; г) $\text{A}_{(\text{ж})} + \text{B}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{D}_{(\text{ж})} + \text{M}_{(\text{r})}$ .	в) $\text{B}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{D}_{(\text{r})} + \text{M}_{(\text{r})}$ ;
64.	В газофазній системі $\text{CO} + 2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ константа рівноваги за деяких умов дорівнює 2. Серед наведених варіантів виберіть перелік речовин, що мають більшу концентрацію. а) $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{CO}, \text{CO}_2$ ; в) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2$ ; г) $\text{CO}_2, \text{H}_2$ .	г) $\text{CO}_2, \text{H}_2$

### 7.8.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання та варіанти відповідей	Правильні відповіді
1.	Виберіть правильне твердження щодо чинників, які впливають на швидкість реакції. а) швидкість реакції зростає при введенні інгібіторів; б) швидкість реакції не залежить від температури; в) швидкість реакції зростає при додаванні каталізатора; г) швидкість реакції зростає при збільшенні концентрації реагентів.	в) швидкість реакції зростає при додаванні каталізатора; г) швидкість реакції зростає при збільшенні концентрації реагентів
2.	Вкажіть, за яких умов прискорюється реакція $2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{CuO}_{(\text{тв})}, \Delta H = -276 \text{ кДж}$ ? а) підвищення температури; б) зменшення температури; в) подрібнення міді; г) підвищення тиску.	а) підвищення температури; в) подрібнення міді; г) підвищення тиску
3.	Виберіть правильне твердження щодо швидкості реакції, що проходить у рідкій фазі. а) залежить від об'єму реакційної системи; б) залежить від природи реагентів; в) залежить від температури, концентрації реагентів і наявності каталізатора; г) залежить від тиску.	б) залежить від природи реагентів; в) залежить від температури, концентрації реагентів і наявності каталізатора

4.	<p>Виберіть характеристику реакції, на швидкість перебігу якої не впливає змінення температури.</p> <p>а) екзотермічна; б) ендотермічна; в) не супроводжується зміненням об'єму; г) проходить практично з нульовим тепловим ефектом.</p>	<p>в) не супроводжується зміненням об'єму; г) проходить практично з нульовим тепловим ефектом</p>
5.	<p>Вкажіть, відповідно до якого теоретичного положення визначається залежність швидкості реакції від температури.</p> <p>а) рівняння Ареніуса; б) правило Вант-Гоффа; в) закон Гульдберга-Вааге; г) принцип Ле-Шательє.</p>	<p>а) рівняння Ареніуса; б) правило Вант-Гоффа</p>
6.	<p>Виберіть характеристику реакції, на швидкість перебігу якої не впливає змінення тиску.</p> <p>а) супроводжується виділенням теплоти; б) проходить з поглинанням теплоти; в) не супроводжується зміненням об'єму; г) проходить у присутності каталізатора.</p>	<p>в) не супроводжується зміненням об'єму; г) проходить у присутності каталізатора</p>
7.	<p>Виберіть чинники, які впливають на швидкість гетерогенної реакції, що проходить між твердою та рідкою фазами.</p> <p>а) тиск; б) концентрація твердої фази; в) ступінь подрібнення твердої фази; г) температура.</p>	<p>в) ступінь подрібнення твердої фази; г) температура</p>
8.	<p>Який висновок можна зробити щодо реакції <math>A+B \rightarrow AB</math> на підставі наведеної діаграми?</p>  <p>а) реакція ендотермічна; б) реакція екзотермічна; в) реакція проходить без каталізатора; г) діаграма описує стан рівноваги.</p>	<p>а) реакція ендотермічна; в) реакція проходить без каталізатора</p>
9.	<p>Виберіть рівняння реакцій, швидкість яких у загальному вигляді можна представити кінетичним рівнянням <math>\vartheta = ka^2b</math>.</p> <p>а) <math>2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2</math>; б) <math>2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO</math>; в) <math>2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3</math>; г) <math>2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO</math>.</p>	<p>а) <math>2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2</math>; в) <math>2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3</math></p>
10.	<p>Вкажіть чинники, які прискорюють реакцію, що має таку схему <math>2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2</math>.</p> <p>а) зменшення температури; б) підвищення температури; в) підвищення тиску; г) зменшення тиску.</p>	<p>б) підвищення температури; в) підвищення тиску</p>

<b>11.</b>	Вкажіть способи підвищення швидкості процесу випалювання піриту при виробництві сульфатної кислоти. а) часточки піриту подрібнюють; б) використовують каталізатор та високу температуру; в) часточки піриту укрупнюють та підвищують тиск; г) часточки піриту укрупнюють.	а) часточки піриту подрібнюють; б) використовують каталізатор та високу температуру
<b>12.</b>	Виберіть правильне твердження щодо каталізатора. а) збільшує швидкість реакції; б) зменшує швидкість реакції; в) входить до складу продуктів реакції; г) не входить до складу продуктів реакції.	а) збільшує швидкість реакції; г) не входить до складу продуктів реакції
<b>13.</b>	Виберіть фактори, які впливають на зміщення хімічної рівноваги: а) змінення температури; б) змінення концентрації; в) наявність каталізатора; г) ступінь подрібненості.	а) змінення температури; б) змінення концентрації
<b>14.</b>	Вкажіть фактори, від яких залежить константа рівноваги. а) властивості речовин; б) природа реагуючих речовин; в) температура; г) концентрація реагуючих речовин.	а) властивості речовин; б) природа реагуючих речовин; в) температура
<b>15.</b>	Вкажіть чинник, дією якого можна прискорити перебіг зворотної реакції в рівноважній системі $A_{(г)} + 3B_{(г)} \rightleftharpoons 2D_{(г)}$ , $\Delta H < 0$ . а) підвищення тиску; б) зниження тиску; в) збільшення температури; г) зменшення температури.	б) зниження тиску; в) збільшення температури
<b>16.</b>	Вкажіть умови, змінюванням яких можна змістити рівновагу в газофазній системі $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ , $\Delta H > 0$ у напрямку перебігу прямої реакції. а) підвищення тиску; б) зниження тиску; в) збільшення температури; г) зменшення температури.	б) зниження тиску; в) збільшення температури
<b>17.</b>	Вкажіть умови, змінюванням яких можна змістити рівновагу в газофазній системі $A_{(г)} + B_{(г)} \rightleftharpoons D_{(г)}$ , $\Delta H > 0$ у напрямку перебігу прямої реакції. а) зниження температури; б) підвищення температури; в) зменшення концентрації речовини $D_{(г)}$ ; г) збільшення концентрації речовини $D_{(г)}$ .	б) підвищення температури; в) зменшення концентрації речовини $D_{(г)}$
<b>18.</b>	Вкажіть, які змінення необхідно провести у системі $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{2(г)}$ ; $\Delta H < 0$ для зростання виходу $CO_2$ . а) видалити з системи $CO_2$ ; б) знизити тиск; в) додати у систему $CO_2$ ; г) зменшити температуру.	а) видалити з системи $CO_2$ ; г) зменшити температуру

### 7.8.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ/

1. Встановіть відповідність між рівнянням реакції та кінетичним рівнянням прямої реакції.

Шифр	Рівняння реакції	Номер відповіді	Кінетичне рівняння	Правильна відповідь
А	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	1	$\vartheta_1 = k \cdot b$	А – 2
Б	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	2	$\vartheta_1 = ka^2 \cdot b$	Б – 3
В	$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})}$ ;	3	$\vartheta_1 = ka^2 \cdot b^2$	В – 4
Г	$2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$	4	$\vartheta_1 = ka \cdot b$	Г – 1

2. Встановіть відповідність між температурним коефіцієнтом та інтервалом температур і зміненням швидкості реакції.

Шифр	Температурний коефіцієнт та інтервал температур	Номер відповіді	Змінення швидкості реакції $\vartheta_1 / \vartheta_2$	Правильна відповідь
А	$\gamma = 2; T_1 = 20^0\text{C}, T_2 = 40^0\text{C}$	1	$\vartheta_1 / \vartheta_2 = 16$	А – 4
Б	$\gamma = 2; T_1 = 20^0\text{C}, T_2 = 60^0\text{C}$	2	$\vartheta_1 / \vartheta_2 = 9$	Б – 1
В	$\gamma = 3; T_1 = 20^0\text{C}, T_2 = 40^0\text{C}$	3	$\vartheta_1 / \vartheta_2 = 8$	В – 2
Г	$\gamma = 2; T_1 = 20^0\text{C}, T_2 = 50^0\text{C}$	4	$\vartheta_1 / \vartheta_2 = 4$	Г – 3

3. Встановіть відповідність між рівноважною системою і чинником, який сприяє перебігу прямої реакції.

Шифр	Рівноважна система	Номер відповіді	Чинник	Правильна відповідь
А	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})}, \Delta H > 0$	1	Зниження температури	А – 4
Б	$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{r})}, \Delta H < 0$	2	Підвищення тиску	Б – 1
В	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{r})}$	3	Зменшення тиску	В – 2
Г	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$	4	Збільшення температури	Г – 3

4. Встановіть відповідність між рівноважною системою і чинником, який *не* впливає на зміщення рівноваги.

Шифр	Рівноважна система	Номер відповіді	Чинник	Правильна відповідь
А	$\text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{r})}, \Delta H = 0$	1	Змінення тиску	А – 2
Б	$\text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{C}_{(\text{r})}, \Delta H > 0$	2	Змінення температури	Б – 1
В	$\text{A}_{(\text{тв})} + 2\text{B}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{r})}, \Delta H < 0$	3	Змінення кількості речовини А	В – 3
Г	$\text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{r})}, \Delta H = 0$	4	Однчасне змінення тиску і температури	Г – 4



5. Встановіть відповідність між рівноважною системою і чинником, що прискорює перебіг зворотної реакції.

Шифр	Рівноважна система	Номер відповіді	Чинник	Правильна відповідь
А	$\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$	1	Зменшення тиску	А – 2
Б	$2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$	2	Збільшення тиску	Б – 1
В	$2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$	3	Збільшення концентрації CO	В – 4
Г	$\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})}$	4	Зменшення концентрації CO	Г – 3

## **РОЗДІЛ 8 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ**

- 1 Загальні уявлення про дисперсні системи
- 2 Істинні розчини. Основні поняття
- 3 Утворення розчинів
- 4 Концентрація розчинів
- 5 Розчинність
  - 5.1 Розчинність газів
  - 5.2 Розчинність рідин
  - 5.3 Розчинність твердих речовин
- 6 Колігативні властивості розчинів
  - 6.1 Закони Рауля
  - 6.2 Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа
- 7 Приклади розв'язання типових задач
- 8 Висновки
- 9 Тестовий контроль з теми «Дисперсні системи. Загальні властивості розчинів»

### **8.1 ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ**

Хімічна взаємодія під час гомогенних реакцій відбувається при зіткненні частинок у всьому об'єму реакційного середовища, а під час гетерогенних – на поверхні поділу фаз при контакті реагуючих речовин, причому швидкість реакції є тим більшою, чим сильніше розвинена поверхня. З цих позицій особливо важливими є дисперсні системи, які характеризуються великою питомою поверхнею.

*Дисперсна система – це суміш, що складається як мінімум з двох речовин, які хімічно не взаємодіють одна з одною і відрізняються практично повною взаємною нерозчинністю.* Наприклад, неможливо одержати дисперсну систему при змішуванні натрій хлориду чи цукру з водою. Але при змішуванні цих сполук з гасом або бенzenом, в яких вони майже нерозчинні, дисперсна система утворюється. Отже, дисперсна система містить щонайменше два компоненти, тому розрізняють два поняття: дисперсна фаза і дисперсійне середовище (рис. 8.1).

*Дисперсною називається система, в якій дуже подрібнені частинки однієї речовини рівномірно розподілені в об'ємі іншої.*

*Дисперсна фаза – це диспергована речовина, тобто та частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої речовини.*

*Дисперсійним називається середовище, в якому рівномірно розподілені, частинки дисперсної фази. Ознакою дисперсійного середовища є його безперервність.*

Дисперсну фазу можна відділити від дисперсійного середовища фізичним способом (центрифугуванням, сепаруванням, відстоюванням тощо)

Дисперсні системи класифікують за різними ознаками: ступенем дисперсності, агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища, інтенсивності взаємодії між ними, фізичним станом.

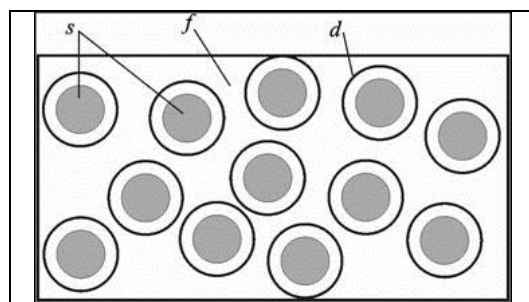


Рисунок 8.1 – Дисперсна система: частинки дисперсної фази  $s$  (у вигляді дрібних твердих кристаликів, крапель рідини, бульбашок газу, асоціатів молекул чи йонів), які мають адсорбційний шар  $d$ , розподілені в однорідному безперервному середовищі  $f$

**I. Класифікація за ступенем дисперсності.** Залежно від розмірів частинок дисперсної фази дисперсні системи умовно поділяються на три групи (рис. 8.2).

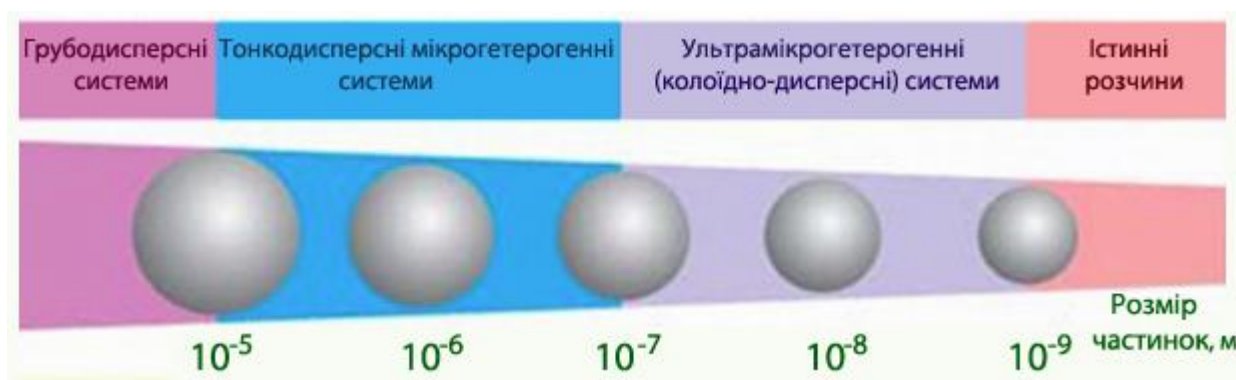


Рисунок 8.2 – Класифікація дисперсних систем за розміром частинок (для порівняння наведені розміри частинок в істинних розчинах)

**Грубодисперсні, або мікрогетерогенні дисперсні системи,** в яких розмір частинок перебільшує 1-10 мкм ( $10^{-6}$ - $10^{-6}$  м). Ця група дисперсних систем характеризується певними ознаками: частинки дисперсної фази осідають (або спливають) у полі гравітаційних сил, не проходять крізь паперові фільтри (рис. 8.3); їх можна роздивитися у звичайному мікроскопі. До них належать суспензії, емульсії, пил, піна тощо.

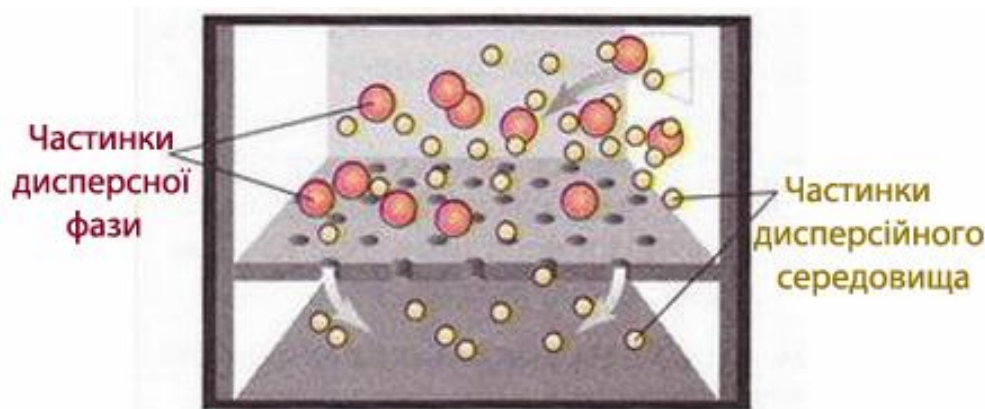


Рисунок 8.3 – Розділення грубодисперсної системи фільтруванням: значно крупніші частинки дисперсної фази не проходять крізь пори паперового фільтру на відміну від дрібних частинок дисперсійного середовища

**Суспензія** – це дисперсна система, в якій дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина.

Прикладом суспензії може бути система, що утворюється при збовтуванні глини чи крейди у воді, барви, пасти.

**Емульсія** – це дисперсна система, в якій рідка дисперсна фаза рівномірно розподілена в об'ємі рідкого дисперсійного середовища, тобто емульсія складається з двох взаємно нерозчинних рідин.

До емульсій належить, приміром, молоко (в ньому дисперсною фазою виступають краплини жиру, а дисперсійним середовищем – вода), маргарин, морозиво, майонез, вершки (рис. 8.4).

При відстоюванні суспензії та емульсії розділяються (розшаровуються) на складові частини: дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Так, якщо збовтати бензен з водою, то утворюється емульсія, яка через деякий час розділяється на два шари: верхній бензеновий і нижній водний (рис. 8.5). Для запобігання розшаруванню емульсій в них додають **емульгатори** – речовини, що надають емульсіям агрегатну стабільність.

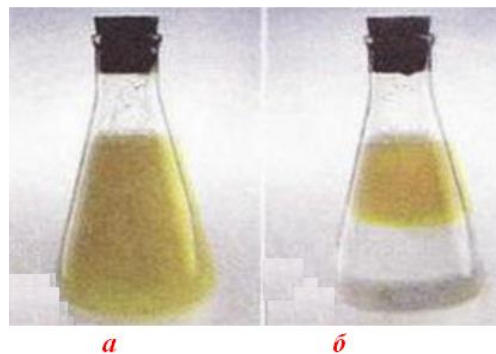
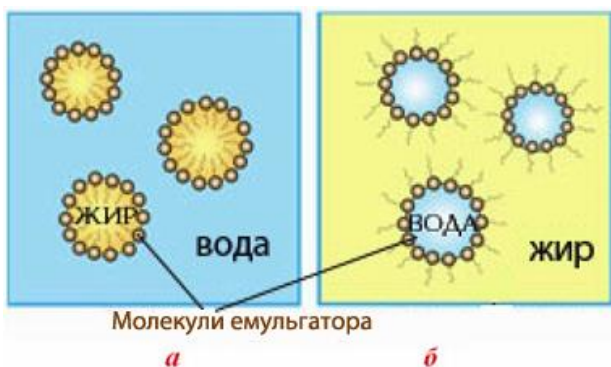


Рисунок 8.4 – Структура емульсій: а) дисперсна система, що містить рідку дисперсну фазу (жир) і рідке дисперсійне середовище (вода); б) дисперсна система, в якій дисперсною фазою є вода, а дисперсійним середовищем – рідкий жир (або рідка олія)

Рисунок 8.5 – Емульсії: а) дисперсна система, що складається з рідкої дисперсної фази (олія) і рідкого дисперсійного середовища (води); б) розшарування емульсії на складові частини

**Піна** – комірчаста грубодисперсна система, в якій дисперсною фазою є сукупність бульбашок газу (чи пари), а дисперсійним середовищем – рідина.

У пінах загальний об'єм газу, що міститься у бульбашках, може у сотні разів перебільшувати об'єм рідкого дисперсійного середовища, який знаходиться у прошарках між бульбашками газу (рис. 8.6).



Рисунок 8.6 – Піна

**Мікрогетерогенні** (або **тонкодисперсні**) проміжні системи з розміром частинок  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  м. До них належать тонкі зависі, дими, поруваті тверді тіла.

**Ультрамiкрогетерогеннi (або колоїдно-дисперснi)** системи, в яких частинки розміром 1–100 нм ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  м) складаються з  $10^3$ – $10^9$  атомів і між ними та розчинником виникає поверхня поділу. Колоїдні розчини характеризуються гранично-високодисперсним станом, їх звичайно називають *золями*, або часто *ліозолями*, щоб підкреслити, що дисперсійним середовищем є рідина (*ліос* – рідкий). Якщо дисперсійним середовищем є вода, такі золі називають *гідрозолями*, а якщо органічна рідина — *органозолями*.

Для більшості колоїдних розчинів притаманні такі ознаки:

невелика швидкість дифузії та відсутність здатності проходити через напівпроникні мембрани; частинки дисперсної фази (колоїдні частинки) можна роздивитися лише за допомогою ультрамiкроскопа чи електронного мiкроскопа;

розсіювання променів світла колоїдними частинками, внаслідок чого в ультрамiкрокопі вони мають вигляд світних цяток, що перебувають у безперервному хаотичному русі – ефект Тиндаля (рис.8.7);

присутність стабілізаторів (йонів електролітів), які утворюють на поверхні поділу фаз йонний шар або сольватну оболонку, що забезпечує існування частинок у суспендованому стані;

дисперсна фаза має малу розчинність у дисперсійному середовищі.

В якості прикладів колоїдних систем можна навести крохмаль, білки, полімери, каучук, мила, гідроксиди Алюмінію та Феруму.

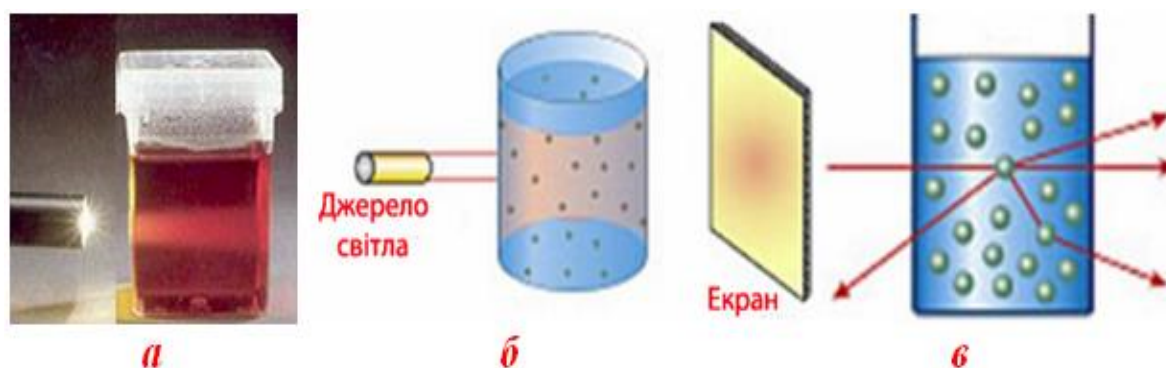





Рисунок 8.7 – Ультрамiкрогетерогенна (тонкодисперсна) система: а) колоїдний розчин; б) розсіювання світла колоїдним розчином (ефект Тиндаля); в) схема відхилення тонкого променя світла при проходженні через колоїдний розчин

**II. Класифікація дисперсних систем за співвідношенням агрегатних станів дисперсної фази і дисперсійного середовища** запропонована Оствальдом (табл. 8.1–8.3). Відповідно до цієї класифікації при умовному запису дисперсних систем спочатку зазначають агрегатний стан дисперсної фази за допомогою букв: Г (газ), Р (рідина) чи Т (тверда фаза), а потім після тире (чи через косу риску) – агрегатний стан дисперсійного середовища.

**III. Класифікація дисперсних систем залежно від інтенсивності міжмолекулярної взаємодії** (Г.Фрейдліх). Такий поділ застосовується виключно для систем з рідким дисперсійним середовищем і поділяє дисперсні системи на дві групи – *ліофільні* та *ліофобні* (від грецьких слів *ліо* – розчиняю, *філ* – любити, *фоб* – боятися). У випадку водного дисперсійного середовища дисперсні системи називаються *гідрофільними* і *гідрофобними*. Ліофільні та ліофобні системи відрізняються одна від одної за величиною поверхневого натягу на межі поділу фаз і за термодинамічною стійкістю – здатністю зберігати з часом свою структуру, тобто рівень дисперсності та рівномірність розподілу частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

Таблиця 8.1 – Класифікація дисперсних систем з газовим дисперсійним середовищем

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення дисперсної системи (фаза/середовище)	Назва дисперсної системи	Приклади
Г	Г	Г / Г	Аерозолі	Атмосфера Землі 
Р		Р / Г		Туман, шаруваті хмарини 
Т		Т / Г		Дим, пил, перисті хмарини 

Таблиця 8.2 – Класифікація дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем


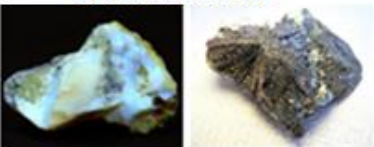
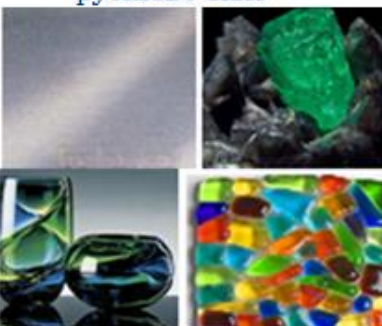
**Ліофільні системи.** Їх відмінною рисою є сильно розвинена поверхня дисперсної фази та досить інтенсивна її взаємодія з молекулами рідкого дисперсійного середовища, яка виявляється у притяганні частинками дисперсної фази молекул рідини, внаслідок чого утворюються сольвати. Ліофільні системи характеризуються термодинамічною стійкістю і невеликим поверхневим натягом: нанесена на їх поверхню краплина рідини розтікається, утворюючи тонку плівку (рис. 8.8). Ліофільні частинки легко змочуються рідким дисперсійним середовищем і за певних умов навіть здатні розчинятися в ньому. Наприклад, гідрофільні крохмаль і желатин



спочатку змочуються водою і набухають в ній, а потім утворюють розчин (драглі, кисіль, крохмальний клей); альбуміни, у тому числі й яєчний білок, теж розчиняється у воді, а натуральний каучук – у бензині (гумовий клей). Крім названих, до ліофільних дисперсних систем належать розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) і високомолекулярних сполук (ВМС). Серед них найважливішими у практичному відношенні є ПАР (мила, деякі органічні пігменти і барвники, водні дисперсії бентонітових глин), які



можуть перебувати як у молекулярно-розчиненому стані, так і у вигляді агрегатів (міцел), що містять десятки, сотні та більше молекул.

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення дисперсної системи (фаза/середовище)	Назва дисперсної системи	Приклади
Г	Т	Г / Т	Тверді піни	Тверді піни (лава, пемзи, пінопласти), пінобетон, активоване вугілля, порувата гума, хліб, сир 
Р		Р / Г	Тверді емульсії	Гелі, желатин, опал, мінерали з рідкими включеннями 
Т		Т / Т	Тверді золі	Сплави, мінерали, граніти, вітражне і рубінове скло 

**Ліофобні системи.** Для яких характерна дуже слабка взаємодія дисперсної фази з дисперсійним середовищем і термодинамічна нестійкість. Частинки дисперсної фази не розчиняються, не змочуються і не набухають у рідкому дисперсійному середовищі, а відштовхують його: нанесена на їх поверхню краплина рідини не розтікається, а утворює лінзу або сплющену кулю (рис. 8.8). У ліофобних системах взаємодія між молекулами різних фаз набагато слабкіша, ніж у ліофільних системах; міжфазовий поверхневий натяг – більший, внаслідок чого система виявляє тенденцію до *коагуляції* – самочинного укрупнення частинок. Типовими ліофобними колоїдами є гідро- і органозолі металів, оксидів, сульфідів, латекси.

**IV. Класифікація дисперсних систем за фізичним станом** (П.Ребіндер). Згідно з цією класифікацією дисперсна система позначається за допомогою дробу, в якому дисперсна



фаза записується у числівнику, а дисперсійне середовище – у знаменнику. Наприклад: запис T1/P2 означає дисперсну систему з твердою фазою (індекс 1) і рідким дисперсійним середовищем (індекс 2). Класифікація за Ребіндером поділяє дисперсні системи на два класи:

**Вільнодисперсні системи** – золі, в яких дисперсна фаза не утворює суцільних жорстких структур (сіток, ферм чи каркасів) і має текучість; частинки дисперсної фази не контактують одна з одною, а неупорядковано рухаються і вільно переміщуються під дією сили тяжіння. До них належать аерозолі, ліозолі, розведені суспензії та емульсії. Наводимо приклади вільнодисперсних систем:

дисперсні системи у газах з колоїдною дисперсністю (T1/G2 – пил у верхніх шарах атмосфери, аерозолі), з грубою дисперсністю (T1/G2 – дими і P1/G2 – тумани);

дисперсні системи у рідинах з колоїдною дисперсністю (T1/P2 – ліозолі, дисперсні барвники, латекси синтетичних полімерів), з грубою дисперсністю (T1/P2 – суспензії; Ж1/Ж2 – рідкі емульсії; Г1/P2 – газові емульсії);

дисперсні системи у твердих тілах: T1/T2 – тверді золі, наприклад, золь жовтого металу у склі, пігментовані волокна, наповнені полімери.

**Зв'язанодисперсні (або суцільні) системи.** У суцільних системах частинки дисперсної фази утворюють жорсткі просторові структури, за рахунок чого вони виявляють опір до деформації зсуву. Зв'язанодисперсні системи є твердоподібними; вони виникають при контакті частинок дисперсної фази, внаслідок якого утворюються структури у вигляді каркасу чи сітки, що обмежують текучість дисперсної системи и надають їй здатність зберігати форму. Подібні структуровані колоїдні системи називають *гелями*. Приклади зв'язанодисперсних систем:

дисперсні системи з рідкою поверхнею поділу фаз (Г1/P2 – піни; P1/P2 – піноподібні емульсії);

дисперсні системи з твердою поверхнею поділу фаз (Г1/T2 – поруваті тіла, натуральні волокна, пемза, губка, деревинне вугілля; P1/T2 – волога у граніті; T1/T2 – взаємопроникні сітки полімерів).

## 8.2 ІСТИННІ РОЗЧИНИ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Якщо дисперсна фаза подрібнена до розмірів молекул та йонів (менш  $10^{-9}$  м), між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища зникає поверхня поділу, система стає гомогенною, – утворюється *істинний розчин*, або просто розчин.

**Розчин** – це гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка містить декілька компонентів: розчинник, розчинену речовину (одну чи декілька) та продукти їх взаємодії.

Розчини належать до рівноважних однорідних систем, які досягли мінімуму енергії Гіббса за рахунок взаємодії частинок внаслідок усіх можливих типів взаємодії між ними. Відмінними ознаками істинних розчинів є відсутність поверхні поділу, що зумовлює прозорість і високу стійкість розчинів, тому вони самочинно не розділяються на складові частини протягом тривалого часу (рис. 8.9).

Розчини мають як спільні риси з механічними сумішами і хімічними сполуками, так і відмінності від них. Подібно до механічних сумішей розчини мають змінний склад, але, на відміну від них, розчин неможливо розділити на компоненти простими фізичними методами (фільтруванням, відстоюванням тощо). Останнє цілком справедливо і для хімічних сполук, які здебільшого характеризуються сталим складом.

Залежно від агрегатного стану розчини поділяються на три групи, кожна з яких має свої особливості.

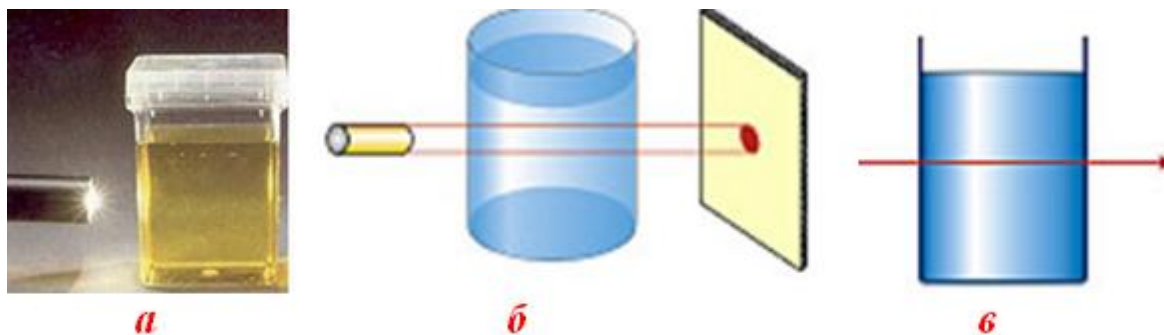


Рисунок 8.9 – Істинний розчин: а) прозорий водний розчин; б) точкова пляма світла на екрані після проходження тонкого променя світла через істинний розчин; в) схема проходження променя світла через істинний розчин без відхилення

**Газоподібні розчини** – це суміш газів, що не взаємодіють між собою (рис. 8.10 а), наприклад, повітря (суміш  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  та ін.), природний газ.

**Рідкі розчини** – це однофазні гомогенні системи (рис. 8.10 б), що утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин у рідкому розчиннику, роль яких можуть відігравати неорганічні речовини (найчастіше – це вода, рідкий амоніак, безводна сульфатна чи оцтова кислоти) або органічні сполуки (метанол спирти, ацетон, бензол, тетрахлорометан тощо). У рідких розчинах відбувається більшість реакцій завдяки створюванню сприятливих умов для переміщення і зближення молекул. Значне місце серед рідких розчинів посідають системи, в яких розчинником є вода, оскільки саме в них відбуваються біологічні, геологічні, хімічні і технологічні процеси (добування кислот, солей, лугів). Усі природні води є розчинами. Поширеність розчинів зумовлена тим, що процес розчинення є самочинним, тому знайти хімічно чисті речовини у природних умовах або приготувати їх у лабораторії дуже важко.

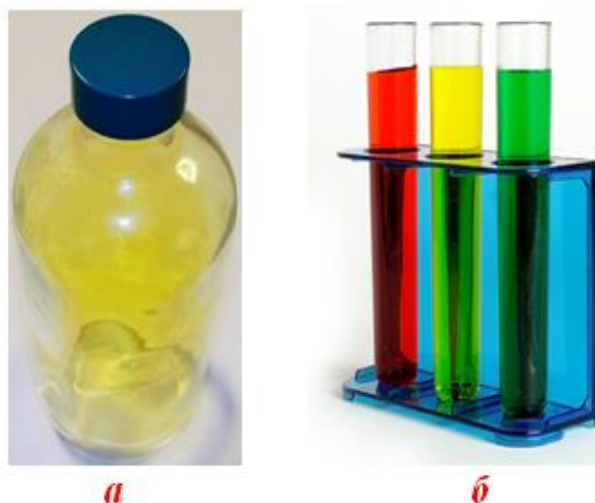


Рисунок 8.10 – Агрегатний стан розчинів: а) газоподібний; б) рідкий

**Тверді розчини**, які можуть утворюватися солями, металами чи оксидами. Тверді розчини поділяються на два типи:

**Тверді розчини заміщення** (рис. 8.11 а) одержуються при кристалізації рідких розчинів чи парів таких речовин, компоненти яких мають однотипну кристалічну решітку і близькі розміри частинок. Наприклад, тверді розчини заміщення можуть утворюватися при

кристалізації рідких солей KCl і KBr, металів Au і Ag або внаслідок сумісної кристалізації парів Au і Pt, Si і Ge, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.

*Тверді розчини вкорінення* (рис. 8.11 б) утворюються внаслідок закріплення молекул, атомів чи йонів однієї речовини у порожнинах кристалічної решітки іншої речовини. Наприклад, твердий розчин вуглецю у залізі (сталь).

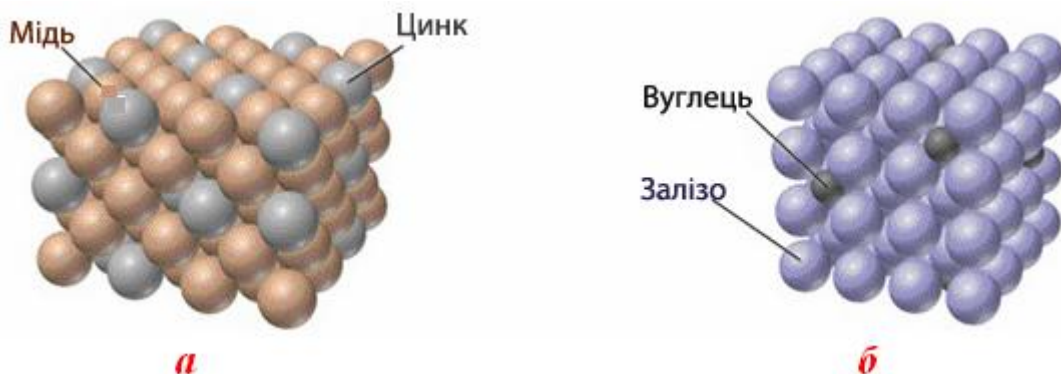


Рисунок 8.11 – Тверді розчини: а) заміщення; б) вкорінення

### 8.3 УТВОРЕННЯ РОЗЧИНІВ

*Фізична теорія розчинів*, засновниками якої були Вант-Гофф і Арреніус, розглядає процес розчинення як просте розподілення (диспергування) однієї речовини в усьому об'ємі іншої. Згідно з цією теорією властивості розчинів повинні залежати лише від концентрації розчиненої речовини. Відповідно до фізичної теорії, розчинник – це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені частинки розчиненої речовини.

*Хімічна теорія розчинів*, розроблена Д.І.Менделєєвим, розглядає розчин як динамічну систему, між рівноцінними компонентами якої – розчинником і розчиненою речовиною – відбувається хімічна взаємодія.

*Сучасна теорія розчинів*, основи якої було закладено роботами Каблукова і Кістяковського, є поєднанням фізичної і хімічної теорій. Відповідно до сучасної теорії розчинення слід вважати складною сукупністю фізико-хімічних явищ, серед яких виділяють *три основні етапи*.

*Руйнування структури речовини*, що розчиняється. На руйнування хімічних і міжмолекулярних зв'язків необхідно витратити певну енергію, тому цей етап супроводжується поглинанням теплоти і зростанням ентальпії:  $\Delta H_{\text{руйн}} > 0$ .

*Хімічна взаємодія* (рис. 8.12 а) розчинника з частинками речовини – процес так званої *сольватації* (або *гідратації*, якщо розчинником є вода). При цьому утворюються *сольвати* (або *гідрати*) – *нестійкі хімічні сполуки частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника (або води)* (рис. 8.12 б).

Завдяки виникненню нових зв'язків у процесі сольватації, енергія вивільняється і спостерігається виділення теплоти. Ентальпія системи при цьому зменшується:  $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$  (рис. 8.13). Слід зазначити, що зменшення ентальпії системи залежить від розмірів йонів, які піддаються сольватації (рис. 8.14): чим меншим є радіус йона, тим сильніше він сольватується.

Утворення сольватів супроводжується зовнішніми ознаками, наприклад, зміненням об'єму при змішуванні етанолу C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH з водою, виділенням теплоти внаслідок розчинення H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у воді, зміненням забарвлення (білий CuSO<sub>4</sub> утворює синій розчин, сині кристали

$\text{CoCl}_2$  – рожевий). Навіть забарвлення різних розчинів однієї сполуки відрізняються залежно від природи розчинника. Наприклад, при гідратації солі кобальту(II) водний розчин набуває рожевого кольору, а при сольватації цієї ж солі в ацетоні – блакитного (рис. 8.15). Цікаво, що при випаровуванні води-розчинника із розчину залишається рожевий осад складу  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а при випаровуванні ацетону-розчинника – блакитний осад складу  $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Це – кристалосольвати.

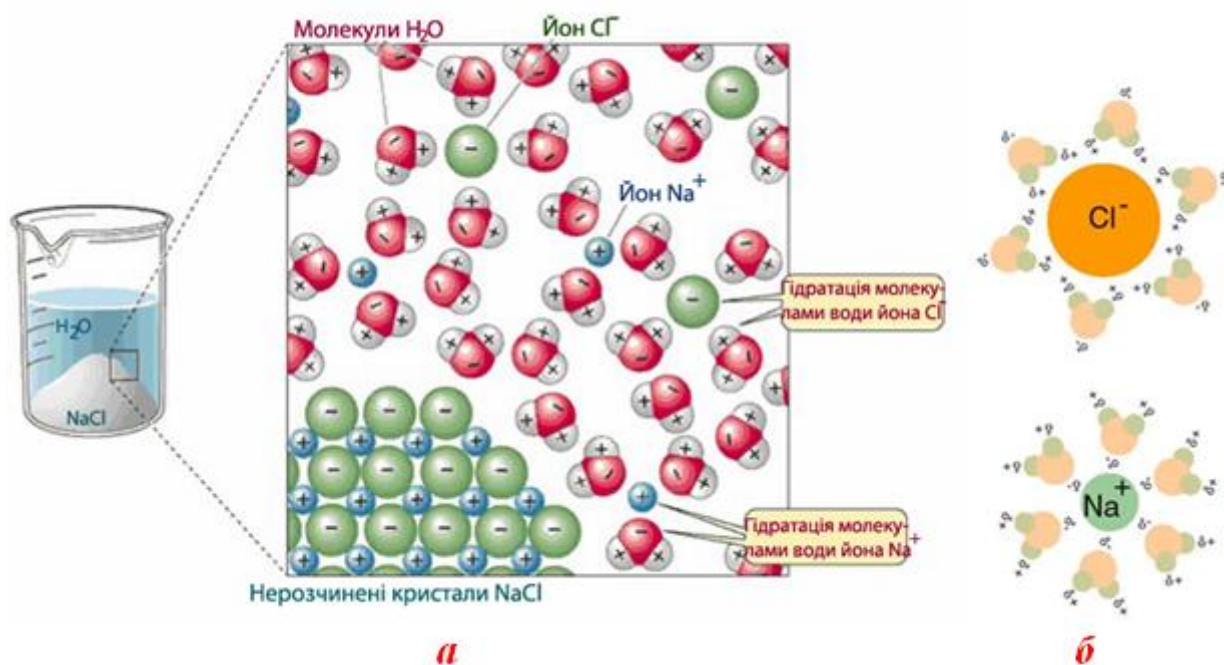


Рисунок 8.12 – Утворення розчину солі: а) схема розчинення кристалів  $\text{NaCl}$ ; б) гідратовані йони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$

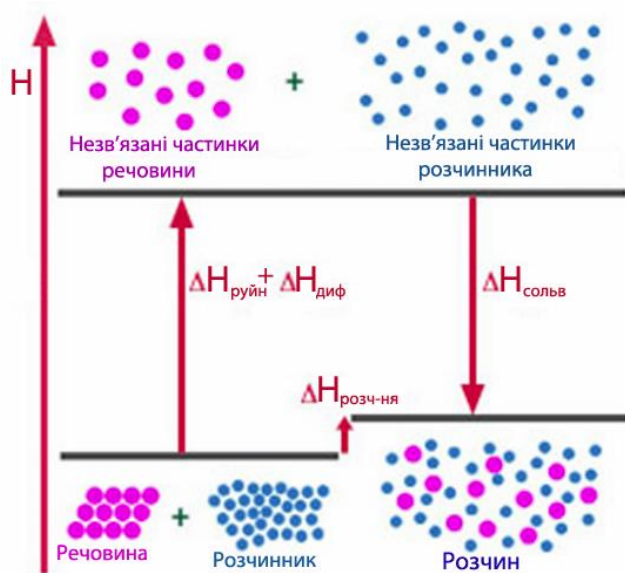


Рисунок 8.13 – Змінення ентальпії системи при розчиненні: на руйнування хімічних зв'язків витрачається енергія, тому  $\Delta H_{\text{руйн}} > 0$ , а внаслідок сольватації енергія вивільняється, тому  $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$

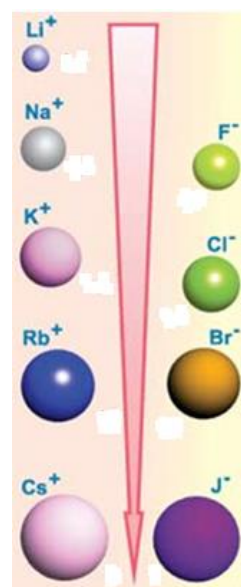


Рисунок 8.14 – Залежність ентальпії гідратації йонів (показана стрілкою) залежно від їх розмірів

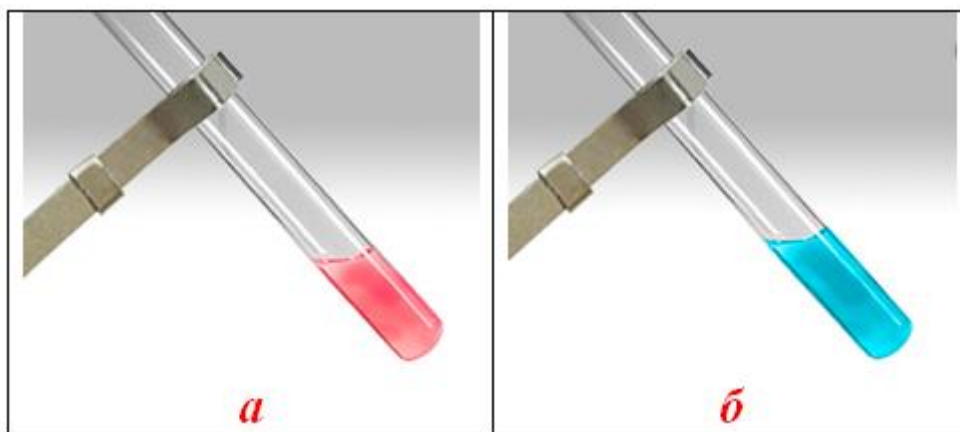


Рисунок 8.15 – Забарвлення розчинів кобальт(II) хлориду  $\text{CoCl}_2$  при утворенні: а) гідратів з молекулами води; б) сольватів з ацетоном

Отже, існування сольватів (гідратів) у розчинах підтверджується можливістю виділення з них *твердих сполук* – **кристалосольватів (кристалогідратів** – у випадку, коли розчинником є вода), у *кристалізаційній ґратці* яких міститься *деяка кількість молекул розчинника*. Так, якщо білі кристали  $\text{CuSO}_4$  розчинити у воді, розчин набуває синього забарвлення внаслідок утворення гідратів. При тривалому обережному нагріванні такого розчину в осад випадають кристали синього кольору складу  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (п'ятиводний кристалогідрат купрум(II) сульфату). Якщо нагріти цей кристалогідрат до більш високої температури, кристалізаційна вода випаровується, а у твердій фазі залишається безводний білий порошок  $\text{CuSO}_4$ . Подібним чином поведуть себе більшість солей і деякі представники інших класів неорганічних сполук. З неводних розчинів теж вдається добувати тверді кристалосольвати. Наприклад, з метиловим спиртом утворюються кристалосольвати складу  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ .

**Самочинний процес рівномірного розподілення сольватів** (гідратів) у розчиннику, що пов'язаний з дифузією і вимагає витрати енергії. Ентальпія системи при цьому зростає:  $\Delta H_{\text{диф}} > 0$ .

Сумарний тепловий ефект процесу розчинення

$$\Delta H = \Delta H_{\text{руйн}} + \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{диф}}$$

може бути додатним (ендотермічне розчинення) чи від'ємним (екзотермічне розчинення). Наприклад, розчинення звичайної солі  $\text{NaCl}$  проходить з незначним поглинанням теплоти і невеликим зростанням ентальпії:  $\Delta H_{\text{розч-ня}} = 4 \text{кДж/моль}$  (рис.8.16).

Якщо у воді розчиняються гази чи рідини, то енергія  $\Delta H_{\text{руйн}}$  для розриву зв'язків невелика і розчинення супроводжується виділенням теплоти ( $\Delta H < 0$ ). При розчиненні кристалічних речовин, руйнування решітки потребує значної витрати енергії. Тому розчинення твердих речовин у воді частіше протікає з поглинанням теплоти ( $\Delta H > 0$ ) і належить до ендотермічних процесів.

Процес розчинення відбувається самочинно ( $\Delta G < 0$ ) до досягнення розчином стану насичення. Однак тепловий ефект ( $\Delta H$ ) і змінення ентропії ( $\Delta S$ ) можуть бути як від'ємними, так і додатними. Розчинення газів супроводжується виділенням теплоти ( $\Delta H < 0$ ) і зменшенням ентропії ( $\Delta S < 0$ ). Відповідно до рівняння  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  самочинному розчиненню газів сприяють низькі температури. Чим вища температура, тим більша імовірність, що величина  $T\Delta S$  досягне значення  $\Delta H$ , а рівність  $T\Delta S = \Delta H$  відповідає стану рівноваги при розчиненні ( $\Delta G = 0$ ), тобто насиченню розчину.



Розчинення кристалічних речовин часто відбувається з поглинанням теплоти ( $\Delta H < 0$ ) і зростанням ентропії ( $\Delta S > 0$ ). Згідно з рівнянням  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  самочинному розчиненню кристалічних речовин у воді сприяють високі температури. При низьких температурах можливо, що добуток  $T\Delta S$  не досягатиме значення  $\Delta H$  і енергія Гіббса процесу буде додатною ( $\Delta G > 0$ ), тобто розчинення самочинно не відбуватиметься.

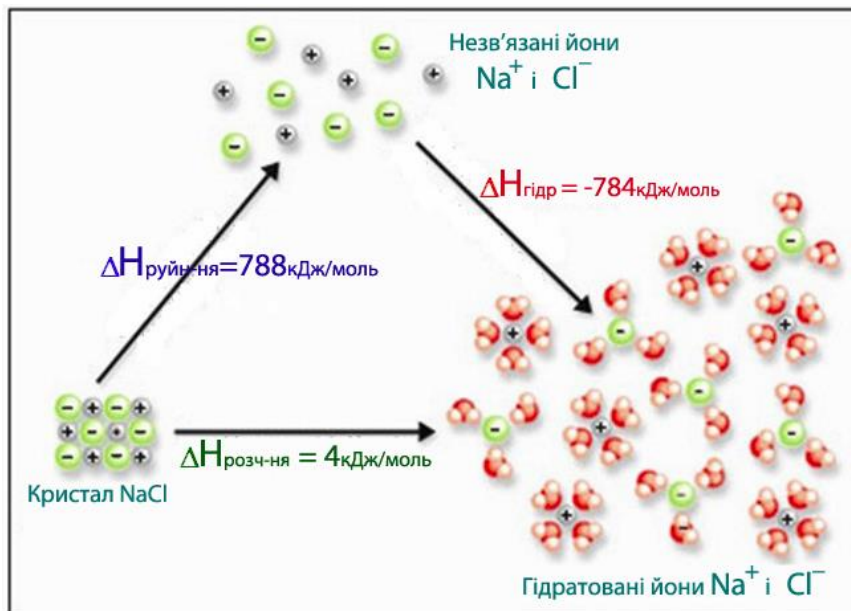


Рисунок 8.16 – Тепловий ефект розчинення NaCl у воді визначається енергією атомізації та енергією гідратації:  
 $\Delta H_{\text{розч-ня}} = \Delta H_{\text{руїн-ня}} + \Delta H_{\text{гідр}} = 788 + (-784) = 4 \text{ кДж/моль}$

## 8.4 КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ

Важливою кількісною характеристикою розчинів вважається їх концентрація.

*Концентрація розчинів – це величина, що характеризує кількість розчиненої речовини, яка міститься у певній кількості розчину або припадає на певну кількість розчинника.*

Для якісної оцінки концентрації розчину використовують терміни: *розведений і концентрований*, однак межі між ними досить умовні. Для точного вираження концентрації розчину застосовують декілька способів.

**1. Масова частка  $\omega$**  – це величина, яка визначається відношенням маси розчиненої речовини ( $m_{\text{реч}}$ ) до маси усього розчину ( $m_{\text{розч}}$ ) і вимірюється у частках одиниці:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \quad (8.1)$$

Однак іноді масову частку виражають у відсотках – у цьому випадку її можуть називати *відсотковою концентрацією*, або *масовою часткою у відсотках*:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \cdot 100\% \quad (8.2)$$

З рівняння (8.2) зрозуміло, що відсоткова концентрація показує, скільки грамів розчиненої речовини  $m_{\text{реч}}$  міститься у 100 г розчину.

**2. Молярна концентрація, або молярність  $C_M$**  – це величина, що дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини ( $V_{\text{реч}}$ ) до об'єму розчину ( $V_{\text{розч}}$ ), виміряному в літрах:

$$C_M = \frac{V_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} = \frac{m_{\text{реч}}}{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}}. \quad (8.3)$$

Молярність розчину виражається у [моль/л], але замість цієї розмірності дозволено позначати її великою літерою  $M$ , наприклад, записи 2 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $2M \text{H}_2\text{SO}_4$  є рівноцінними. Вони вказують на розчин сульфатної кислоти, в одному літрі якого міститься 2 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Розчини, в 1 л яких міститься 0, 1 моль і 0,01 моль розчиненої речовини називаються відповідно децимолярними і сантимольярними.

**3. Молярна концентрація еквівалента, або нормальна концентрація, або нормальність  $C_N$**  – це величина, що визначається відношенням кількості еквівалентів ( $n_{\text{екв}}$ ) розчиненої речовини до об'єму розчину ( $V_{\text{розч}}$ ), виміряному в літрах:

$$C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V_{\text{розч}}}. \quad (8.4)$$

Молярна концентрація еквівалента, або нормальна концентрація, виражається у [моль-екв/л], чи просто [моль/л]. По аналогії з молярною концентрацією нормальність позначають буквою  $N$  (рідше –  $n$ ), наприклад, запис 0,25N (0,25n) тотожний запису 0,25 моль-екв/л. Розчини називають деци- і сантинормальними, якщо вони містять відповідно 0,1 моль і 0,01 моль еквівалентів розчиненої речовини в одному літрі.

Нагадаємо, що **еквівалентом** називається така реальна або умовна частка речовини, яка в обмінних реакціях може заміщувати, приєднувати або вивільняти 1 атом чи 1 йон Гідрогену.

Значення нормальності та молярності збігаються для одноосновних кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), однокислотних основ ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) і солей, утворених цими основами і кислотами. Якщо кислота, наприклад, трьохосновна, то її нормальність у три рази більша за молярність.

За допомогою нормальної концентрації можна виразити окремий випадок **закону еквівалентів** щодо реакцій у розчинах:

*взаємодія між розчинами відбувається в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їх нормальностям (молярним концентраціям еквівалентів):*

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}, \quad \text{або } N_1 V_1 = N_2 V_2. \quad (8.5)$$

Цей вираз дозволяє робити певні обчислення і за відомими даними однієї сполуки знаходити невідому величину ( $N$  чи  $V$ ) іншої, з якою перша сполука пов'язана стехіометричним співвідношенням, наприклад:

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \quad \text{і} \quad V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2}. \quad (8.6)$$

**4. Моляльна концентрація, або моляльність  $C_m$**  – це величина, яка визначається відношенням кількості розчиненої речовини ( $V_{\text{реч}}$ ) до маси розчинника ( $m_{\text{розч-ка}}$ ), виміряної у кілограмах:



$$C_m = \frac{v \cdot 1000}{m_{\text{розч-ка}}} \quad (8.7)$$

Отже, молярність показує число молів розчиненої речовини, що приходить на 1 кг (1000 г) розчинника, тому вона виражається у [моль/кг]. Як правило, у більшості стехіометричних розрахунків кількість речовини ( $v$ ) звичайно вимірюють у г/моль, а масу розчинника ( $m_{\text{розч-ка}}$ ) – у грамах, тому для приведення молярної концентрації до відповідної розмірності у числівнику рівняння (8.7) необхідно ставити число 1000. Якщо ж маса розчинника буде виміряною у кг, тоді перемножувати числівник на 1000 не потрібно.

**5. Мольна частка  $\chi$**  – це величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини  $v_1$  до загальної кількості всіх речовин у розчині (тобто суми числа молів розчиненої речовини  $v_1$  і числа молів розчинника  $v_2$ ). Раніше мольна частка позначалася великою літерою **N**, але в останній час уведено нове позначення – грецькою буквою  $\chi$ , тому необхідно брати до уваги обидва варіанти:

$$\chi = N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \quad (9.8)$$

**4. Титр  $T$**  – це величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до об'єму розчину, виміряному у літрах.

$$T = \frac{m_{\text{реч}} \cdot 1000}{V_{\text{розч}} \text{ (л)}} \quad (9.9)$$

Інакше кажучи, титр показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1 мл розчину, тому вимірюється в [г/мл]. Відносно формули (8.9) знов необхідно привести деякі пояснення. Число 1000 у числівнику ставиться у тому випадку, коли об'єм розчину виміряний у літрах. Якщо об'єм виражається у мл, то числівник на 1000 перемножувати не слід.

## 8.5 РОЗЧИННІСТЬ

*Здатність речовини рівномірно розподілятися у всьому об'єму розчинника називається розчинністю.*

За розчинністю у воді усі речовини поділяються на три групи.

1. *Добре розчинні речовини*, наприклад, цукор, натрій хлорид, натрій гідроксид (тверді); етиловий спирт, ацетон (рідкі); хлороводень, амоніак (гази).
2. *Малорозчинні*: кальцій сульфат, свинець (тверді речовини); діетиловий етер, бензен (рідини); кисень, азот, метан (гази).
3. *Нерозчинні*: скло, срібло, золото (тверді речовини); гас, рослинні масла (рідини); гелій, неон, аргон (гази).

Кількісною характеристикою розчинності можуть виступати дві величини: коефіцієнт розчинності  $\gamma$ , яким найчастіше користуються в інженерних розрахунках, і розчинність  $s$ , до якої зазвичай звертаються у розрахунках з аналітичної хімії.

**Коефіцієнт розчинності  $\gamma$**  – це величина, що показує, скільки грамів речовини може максимально розчинитися у 100 г розчинника при даній температурі.

Наприклад, запис  $\gamma_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}^{18} = 51,7$  означає, що при  $18^\circ\text{C}$  у 100 г води може максимально розчинитися 51,7 г солі  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Якщо у такий розчин внести ще декілька кристаликів  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , то вони за даною температури розчиняться не будуть, а залишаються в осаді. Але між осадом і розчиненою речовиною у розчині встановлюється динамічна рівновага: одночасно здійснюється часткове розчинення осаду і кристалізація речовини із розчину, причому обидва процеси відбуваються з однаковими швидкостями (рис.8.17 б).

*Розчин, у якому за даної температури речовина більш не розчиняється і встановлюється динамічна рівновага між розчиненою речовиною у розчині та її осадом, називається **насиченим**, а молярна концентрація насиченого розчину – **розчинністю s**:*

$$s = C_{\text{M(насич)}}.$$

Отже, розчинність  $s$  – це молярна концентрація речовини в насиченому розчині, тому  $s$  виражається у [моль/л], її використовують для розрахунків поряд із коефіцієнтом розчинності  $\gamma$ .

Розчин, що містить менше розчиненої речовини, ніж необхідно для його насичення, називається **ненасиченим**.

У ненасиченому розчині відбувається самочинний процес розчинення твердої фази, внаслідок якого вся речовина опиняється у розчині (рис.8.17 а).

Поняття «насичені» й «ненасичені» розчини не слід ототожнювати з поняттями «концентровані» та «розведені» розчини. Існує багато малорозчинних речовин ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ), насичені розчини яких мають низьку концентрацію.

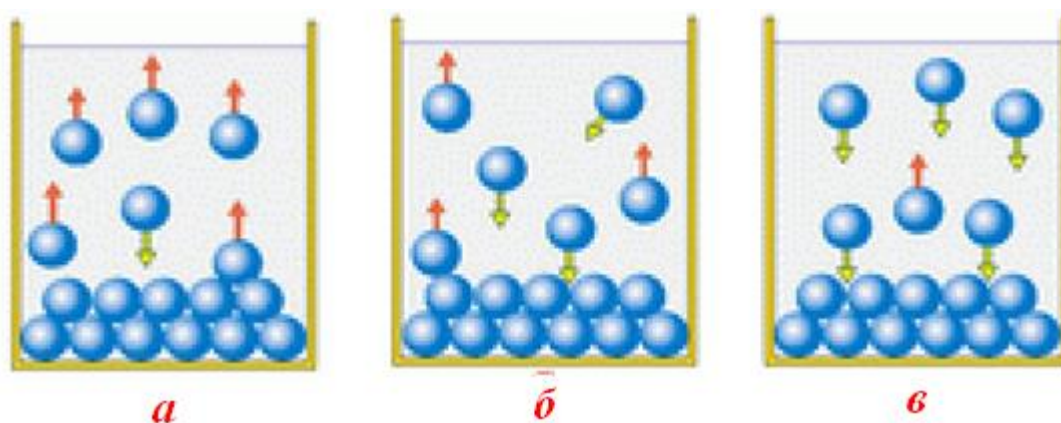


Рисунок 8.17 – Співвідношення між кількістю частинок, що випадають в осад і розчиняються у розчині: а) ненасиченому; б) насиченому; в) пересиченому

Деякі речовини можуть утворювати так звані **пересичені розчини** (рис.8.17 в), в яких концентрація розчиненої речовини перебільшує величину розчинності  $s$ .

*Розчин, в якому при певній температурі міститься більше розчиненої речовини, ніж це зумовлено межею розчинності, називається **пересиченим**.*

Проте на відміну від термодинамічно стійких ненасичених і насичених розчинів, пересичений розчин є *метастабільною* (нестійкою) системою. Тому надлишкова кількість речовини (відносно значення розчинності) миттєво випадає в осад навіть при незначному зовнішньому втручанні, а розчин при цьому перетворюється на насичений. Пересичені розчини одержують за допомогою спеціальних методів, наприклад, при дуже повільному і обережному охолодженні насичених розчинів. (рис. 8.18).

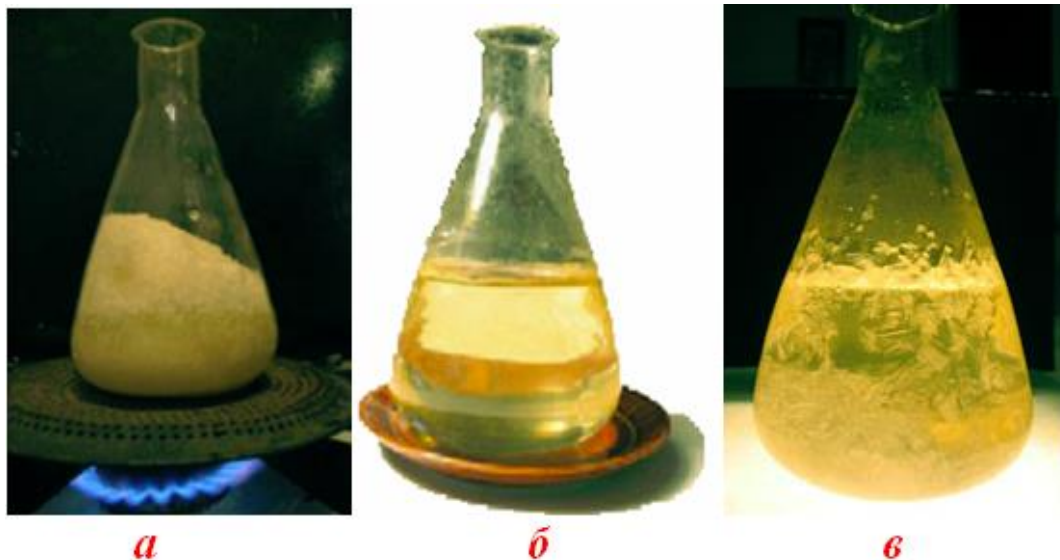


Рисунок 8.18 – Утворення пересиченого розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : а) нагрівання твердого кристалогідрату Натрій тіосульфату  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; б) за рахунок води, що містилася у кристалогідраті та вивільнилася при його нагріванні, відбувається розчинення безводної твердої фази ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) і утворення метастабільного пересиченого розчину; в) при незначному зовнішньому втручанні (постукування по колбі скляною паличкою) надлишок розчиненого  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , миттєво випадає в осад, утворюючи кристали натрій тіосульфату у всьому об'ємі

На розчинність речовин впливають як зовнішні умови, так і співвідношення між хімічною природою речовини і розчинника. Тут діє відома закономірність, на яку звертав увагу ще Д.І.Менделєєв: *подібне розчиняється в подібному*. Це означає, що речовини з неполярним ковалентним зв'язком краще розчиняються в неполярних розчинниках і, навпаки, речовини з полярним ковалентним або йонним зв'язком краще розчиняються в полярних розчинниках. Так, кисень, у молекулах якого здійснюється неполярний ковалентний зв'язок, добре розчиняється у неполярному бензені і погано – у полярному розчиннику – воді.

### 8.5.1 РОЗЧИННІСТЬ ГАЗІВ

Для газів характерна залежність розчинності від тиску і температури. Крім того, необхідно враховувати хімічну природу газу і можливість його взаємодії з розчинником. Так, за однакових зовнішніх умов розчинності  $\text{N}_2$  і  $\text{NH}_3$  у воді неоднакові, оскільки амоніак утворює гідрат ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), у той час як молекулярний азот з водою не реагує.

Розчинність газів виражається кількістю літрів (а інколи кількістю грамів) розчиненого газу в 1 л розчинника. Наприклад, при кімнатній температурі в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$  розчиняється близько 700 л  $\text{NH}_3$  і лише 0,02 л  $\text{N}_2$ .

Залежність розчинності газів від тиску виражається *законом Генрі*:

*розчинність газів у рідині за умов сталої температури  
прямо пропорційна його парціальному тиску*

$$m = k \cdot P, \quad (8.10)$$

де  $m$  – маса газу, що розчиняється в 1 л розчинника,  $P$  – тиск газу (або парціальний тиск, коли має місце суміш газів),  $k$  – коефіцієнт, що характеризує природу розчину.

А при сталому тиску розчинність газів зменшується з підвищенням температури (рис. 8.19). Тому кип'ятіння розчину дає змогу практично повністю позбутися розчинених у воді газів.

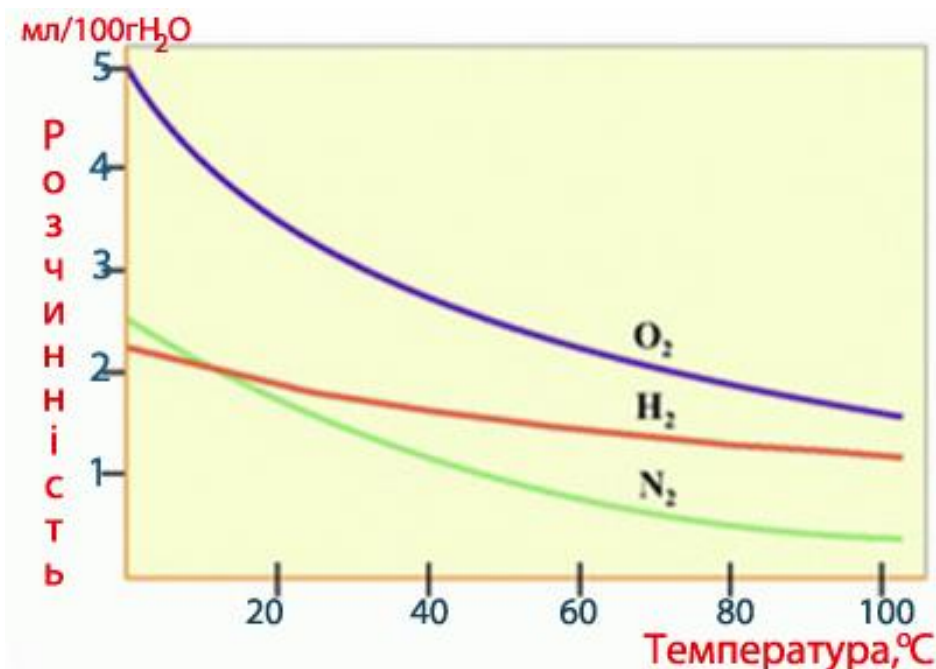


Рисунок 8.19 – Залежність розчинності деяких газів від температури

Проте є випадки, коли цього досягти неможливо. Так, при нагріванні 37-38%-ного розчину HCl спочатку виділяється газоподібний хлороводень, а при концентрації 20,2% і температурі 110<sup>0</sup>C починає кипіти нероздільна суміш HCl і H<sub>2</sub>O.

*Розчини, що не розділяються на компоненти при температурах кипіння, називаються **азеотропними**, або **азеотропами**.*

Азеотропні суміші дуже часто утворюються і в системі рідина-рідина. Наприклад, вода і етанол утворюють азеотропну суміш, що містить 95,6% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в 4,4% H<sub>2</sub>O і має температуру кипіння 78,15<sup>0</sup>C.

### 8.5.2 РОЗЧИННІСТЬ РІДИН

*ПРИ ЗМІШУВАННІ ДВОХ РІДИН МОЖЕ СПОСТЕРІГАТИСЯ ДЕКІЛЬКА ВИПАДКІВ:*

1. Рідини розчиняються одна в одній у будь яких масових чи об'ємних співвідношеннях. Прикладом таких бінарних систем можуть бути системи: вода-етанол, вода-гліцерин, бензол-гексан, ацетон-етанол та ін.
2. Рідини, здатні до обмеженої взаємної розчинності за певної температури. При нагріванні взаємна розчинність рідин збільшується і при деякій температурі настає необмежена взаємна розчинність компонентів системи.

*Температура, при якій обмежена розчинність компонентів переходить у необмежену, називається **критичною температурою розчинення**.*

Наприклад, якщо змішувати анілін з водою, то після відстоювання утворюються дві рідкі фази: верхня – водна, насичена аніліном, і нижня – анілінова, насичена водою. При нагріванні цієї суміші до критичної температури ( $168^{\circ}\text{C}$ ) двофазна система перетворюється на гомогенну однофазну систему внаслідок досягнення взаємної необмеженої розчинності компонентів. Іноді необмежена взаємна розчинність настає не при підвищенні, а навпаки, при зниженні температури. До систем, які мають нижні критичні температури розчинення, належить суміш триметиламіну і води ( $T_{\text{кр}}=12,5^{\circ}\text{C}$ ), триметилпіридину і води ( $T_{\text{кр}}=57^{\circ}\text{C}$ ).

3. Рідини практично не розчиняються одна в одній. До таких систем належать системи: вода-бензен, вода-ртуть, вода-циклогексан та ін. Для цього випадку спостерігається цікаве явище: одночасна розчинність третього компоненту в двох рідинах, які перебувають у контакті, але не змішуються між собою. Це явище підкоряється **закону розподілення Нернста-Шилова**:

*при сталій температурі незалежно від кількості внесеної речовини відношення рівноважних концентрацій цієї речовини між двома рідинами, що не змішуються, є сталою величиною:*

$$K_{\text{розп}} = \frac{C_A}{C_B}, \quad (8.11)$$

де  $K_{\text{розп}}$  – коефіцієнт розподілення;  $C_A$  і  $C_B$  – молярні концентрації третього компоненту у рідинах (фазах) А і В. Наприклад, коефіцієнт розподілення  $I_2$  між  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  і  $\text{CS}_2$  при  $18^{\circ}\text{C}$  дорівнює 2,8, між  $\text{CCl}_4$  і  $\text{H}_2\text{O}$  – 85, а між  $\text{CS}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  – 413. Отже, коефіцієнт розподілення показує, у скільки разів розчинність третього компонента більша у фазі А, ніж у фазі В.

Закон розподілення лежить в основі концентрування і очищення рідин методом екстракції, який використовується для розділення продуктів радіоактивного розпаду елементів АЕС, добування металів із руд, виділення органічних сполук з рослинної сировини, очищення лікарських препаратів, а також у розподільчій хроматографії.

### **8.5.3. РОЗЧИННІСТЬ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН**

Розчинність різних твердих речовин в одному і тому ж розчиннику може змінюватися у широких межах. При підвищенні температури здебільшого розчинність твердих тіл зростає, проте для деяких сполук вона може зменшуватися. Зменшення розчинності з підвищенням температури характерне для речовин, розчинення яких супроводжується виділенням теплоти. Це, наприклад, вапно  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

У деяких випадках змінення розчинності при підвищенні температури зумовлене зміною складу твердої фази, що насичує розчин. Наприклад, розчинність кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  збільшується при нагріванні до  $32,4^{\circ}\text{C}$ , але при цій температурі  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  зневоднюється, а розчинність  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  вже зменшується з підвищенням температури (рис. 8.20).



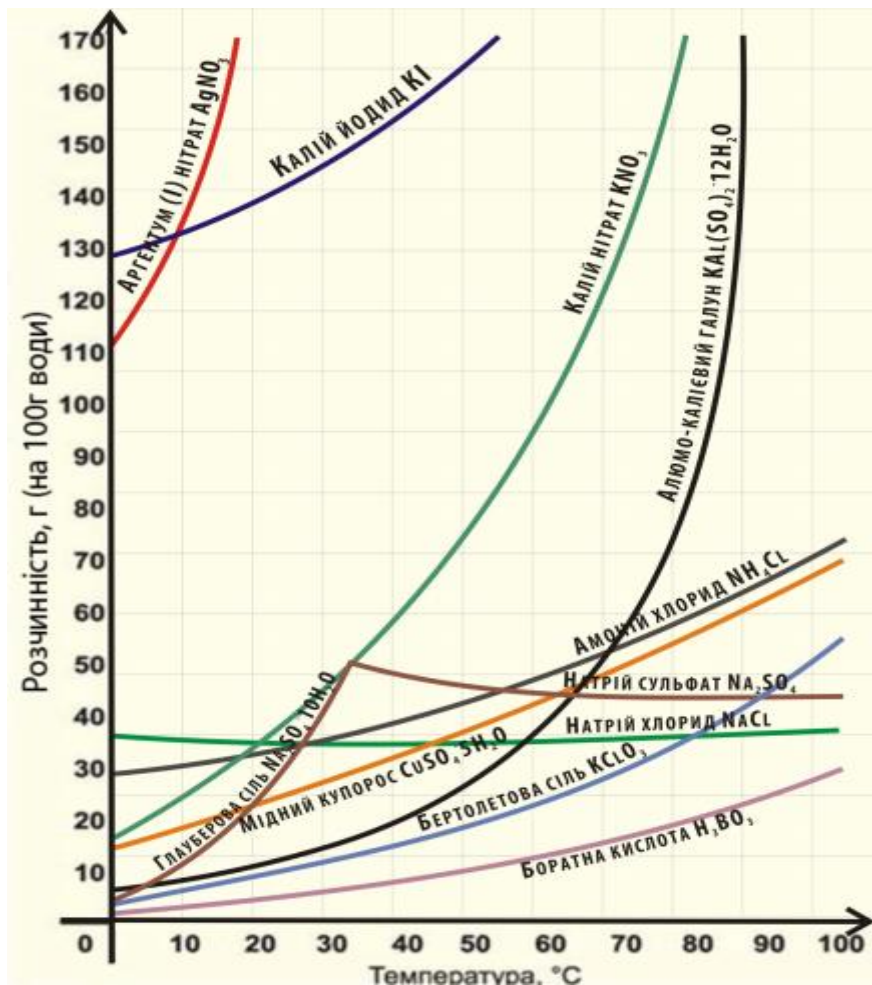


Рисунок 8.20 – Залежність розчинності деяких солей від температури

Дані щодо розчинності індивідуальних солей при різних температурах наводяться у спеціальних довідниках (табл. 8.4). Залежність розчинності твердих речовин від температури покладено в основу метода очищення сполук перекристалізацією.

Таблиця 8.4 – Розчинність речовин у воді (20°C)

Йони	$\text{H}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$
$\text{OH}^-$		P	P	P	-	P	M	M	H	H	-	M	H	H	H
$\text{NO}_3^-$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
$\text{Cl}^-$	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
$\text{S}^{2-}$	P	P	P	P	H	P	-	-	H	H	H	H	H	H	-
$\text{SO}_3^{2-}$	P	P	P	P	M	M	M	P	M	-	-	H	M	-	-
$\text{SO}_4^{2-}$	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	-	M	P	P	P
$\text{CO}_3^{2-}$	P	P	P	P	M	H	H	M	M	-	H	H	H	-	-
$\text{SiO}_3^{2-}$	H	-	P	P	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	-
$\text{PO}_4^{3-}$	P	-	P	P	H	H	H	M	H	H	H	H	H	H	H
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

**P**

Розчинні

**M**

Малорозчинні

**H**

Нерозчинні

**-**

Розкладаються водою чи не існують

## 8.6 ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Загальними, або **колігативними** є такі властивості розчинів, які залежать лише від їх концентрації та природи розчинника і не залежать від складу розчинених речовин.

Колігативні властивості можуть повною мірою виявлятися тільки в ідеальних розчинах.

**Ідеальним** називається розчин, в якому не відбувається хімічної реакції між компонентами, а сили міжмолекулярної взаємодії між усіма молекулами однакові.

Утворення ідеальних розчинів не супроводжується тепловим ефектом ( $\Delta H=0$ ) і кожний компонент поводить себе незалежно від інших компонентів. До ідеальних розчинів за своїми властивостями наближаються лише дуже розведені розчини неелектролітів.

До колігативних властивостей належать зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів, а також осмотичний тиск.

Для описування стану речовини та її фазових перетворень звичайно користуються змінними – тиском  $P$  і температурою  $T$ , за допомогою яких зображують криві рівноваги при фазових переходах сполуки. Діаграма, побудова у згаданих змінних, називається *діаграмою стану* (рис. 8.21), вона дозволяє визначити,

які фазові переходи відбуваються під час тих чи інших процесів. Кожній точці на діаграмі відповідає певний рівноважний стан.

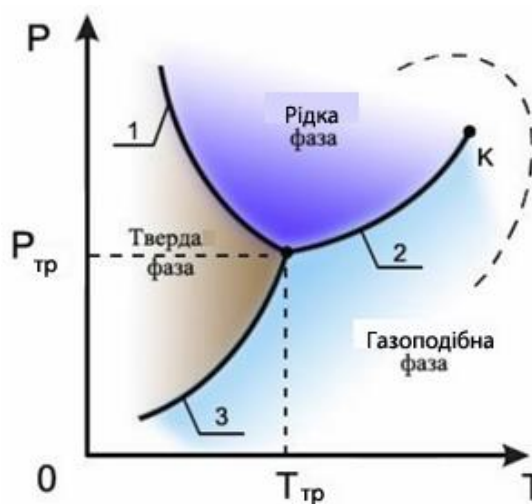


Рисунок 8.21 – Діаграма стану речовини, що характеризує залежність тиску насиченої пари від температури: 1 – крива плавлення, 2 – крива випаровування, 3 – крива возгонки (або сублімації); K – критична точка, в якій зникають відмінності між рідкою та газоподібною фазами речовини;  $P_{тр}$  і  $T_{тр}$  – координати потрійної точки, в якій речовина одночасно може перебувати у трьох агрегатних станах

### 8.6.1 ЗАКОНИ РАУЛЯ

Будь-яка рідина, що знаходиться у відкритій посудині, поступово зменшує свій об'єм завдяки випаровуванню: молекули рідини переходять у газову фазу і віддаляються від поверхні. Однак, якщо рідина перебуває в закритій посудині (рис. 8.22 а), то внаслідок випаровування молекули накопичуються над поверхнею, а частина з них – піддається зворотному процесу – конденсації і повертається в рідину (рис. 8.22 б). У деякий момент встановлюється динамічна рівновага між процесами випаровування і конденсації – отже, пара стає *насиченою* (рис. 8.22 в).



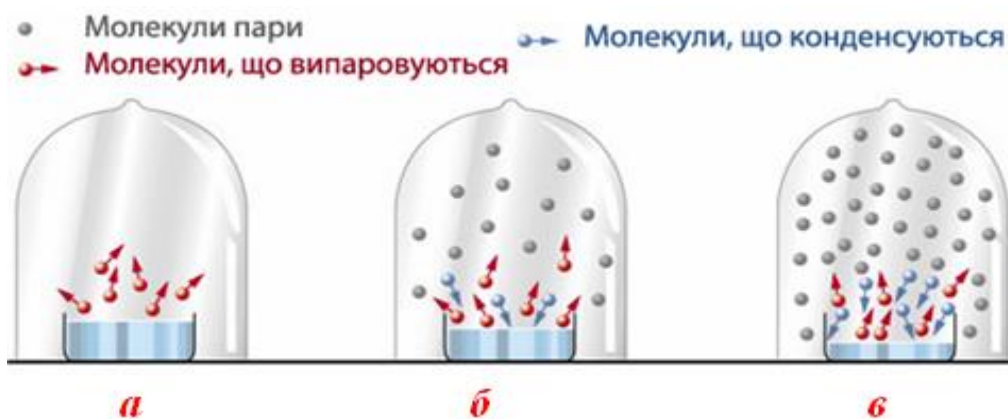


Рисунок 8.22 – Утворення насиченої пари

При сталій температурі тиск насиченої пари чистої рідини (розчинника) – величина постійна. Але досвід свідчить, що при розчиненні у цій рідині якоїсь іншої речовини тиск насиченої пари завжди знижується. Це пояснюється тим, що молекули розчиненої нелеткої речовини перешкоджають випаровуванню з розчину молекул розчинника (рис. 8.23), оскільки, по-перше, зв'язують певну кількість молекул розчинника на утворення сольватів і, по-друге, займають частину поверхні, зменшуючи площу випаровування.

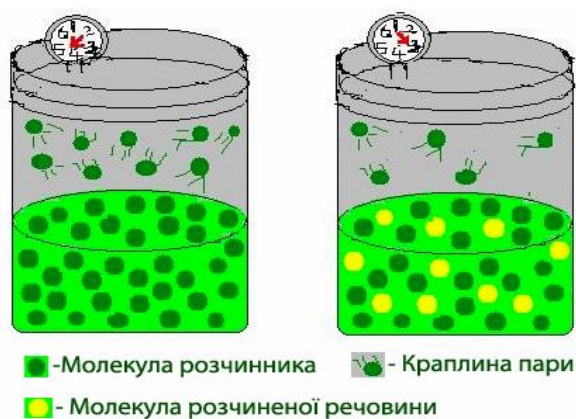


Рисунок 8.23 – Кількість молекул розчинника, що випаровуються з розчину, менше у порівнянні з чистим розчинником, тому тиск насиченої пари у посудині з розчином нижчий, ніж у посудині з чистим розчинником

На діаграмі фазового стану тиск насиченої пари над чистим розчинником А у широкому інтервалі температур дає певну криву (рис. 8.23). Однак при вимірюванні тиску насиченої пари розчинів А<sub>1</sub> і А<sub>2</sub>, концентрації розчинених речовин в яких складають відповідно С<sub>1</sub> і С<sub>2</sub>, криві на діаграмі тиск-температура будуть розташовуватися нижче кривої, що відносилася до чистого розчинника А (рис. 8.24).

Отже, за умов сталої температури тиск насиченої пари розчинника над розчином менший, ніж над чистим розчинником. При цьому зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином тим помітніше, чим вища концентрація розчину. Ця залежність виражається **першим (тонометричним) законом Рауля**:

*зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці нелеткої розчиненої речовини*

$$P_A^0 - P_A = \Delta P_A = P_A^0 \chi_B, \quad (8.12)$$

де  $P_A^0$  і  $P_A$  – тиск насиченої пари розчинника А відповідно над чистим розчинником і над розчином,  $\Delta P_A$  – зниження (або *депресія*) тиску насиченої пари;  $\chi_B$  – мольна частка розчиненої речовини В.

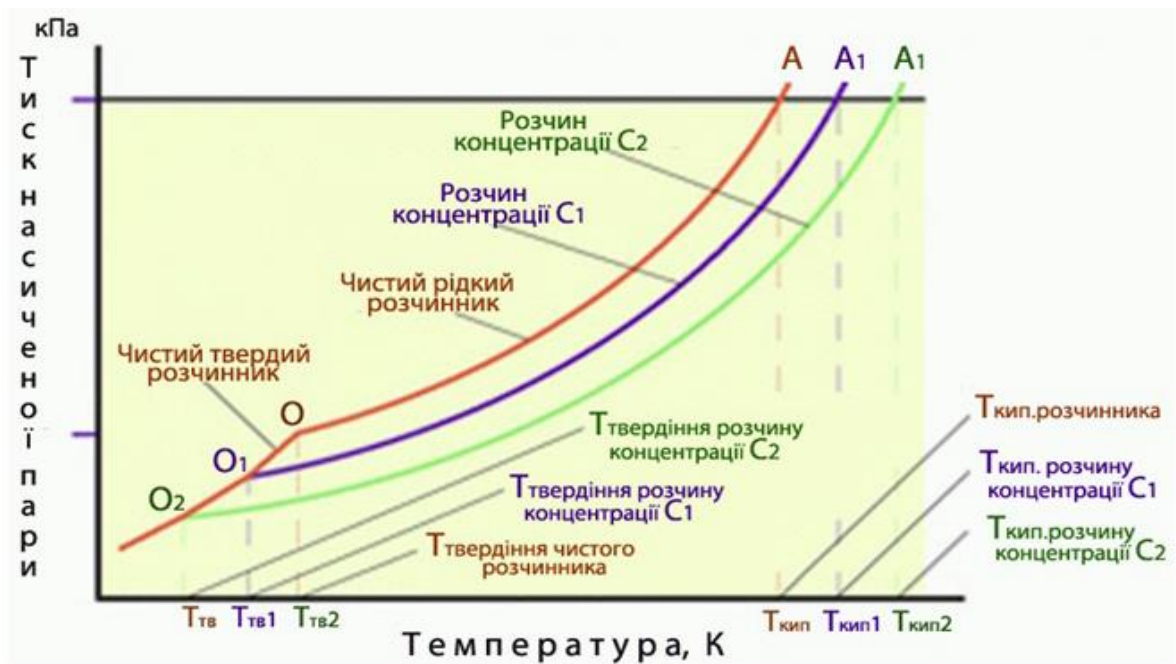


Рисунок 8.24 – Залежність тиску насиченої пари над чистим розчинником А і над розчинами А<sub>1</sub> і А<sub>2</sub>, концентрації розчинених речовин в яких складають відповідно С<sub>1</sub> і С<sub>2</sub>

Враховуючи, що мольна частка розчиненої речовини дорівнює  $\chi_B = \nu_B / (\nu_A + \nu_B)$ , рівняння (8.12) можна переписати у вигляді:

$$P_A^0 - P_A = P_A^0 \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B}, \quad \text{або} \quad \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B} = \chi_B. \quad (8.13)$$

звідки видно, що *відносне зниження тиску*, яке позначається виразом  $\{(P_A^0 - P_A) / P_A^0\}$ , дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

Для дуже розведених розчинів, коли  $\nu_B \ll \nu_A$ , рівняння (8.13) спрощується:

$$\text{якщо } \nu_B \rightarrow 0, \text{ то } \Delta P_A = P_A^0 \frac{\nu_B}{\nu_A}. \quad (8.14)$$

З розглянутих рівнянь випливає, що *зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчиненої речовини, а зумовлюється лише її концентрацією*.

Зважаючи на те, що кількість розчиненої речовини дорівнює відношенню її маси до молярної маси ( $\nu_B = m_B / M_B$ ), можна перетворити рівняння (8.14)

$$\Delta P_A = P_A^0 \frac{m_B / M_B}{\nu_A} \quad (8.15)$$

і знайти молярну масу розчиненої речовини:

$$M_B = \frac{P_A^0 \cdot m_B}{\Delta P_A \cdot \nu_A}. \quad (8.16)$$

Тиск насиченої пари розчинника над розчином впливає на температури кипіння і замерзання (кристалізації) розчинів (рис. 8.25). Зменшення цього тиску спричиняє підвищення температури кипіння або зниження температури кристалізації розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника.

Підвищення температури кипіння розчину зумовлюється тим, що кипіння відбувається за умови, коли тиск насиченої пари розчинника над розчином стає рівним атмосферному тиску. А це трапляється при температурі, вищій, ніж температура кипіння чистого розчинника.

Аналогічно і зниження температури замерзання (кристалізації, твердіння) зумовлюється нижчим тиском насиченої пари розчинника над розчином, ніж над чистим розчинником. Ця залежність встановлюється **другим законом Рауля**:

*підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \cdot C_m, \quad (8.16)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot C_m, \quad (8.17)$$

де  $C_m$  – молярна концентрація, що показує кількість речовини  $\nu$ , розчиненої у 1кг розчинника;  $K_E$  і  $K_K$  – відповідно *ебуліоскопічна* і *кріоскопічна константи*, які визначаються природою розчинника і не залежать від складу та концентрації розчиненої речовини. Фізичний зміст цих сталих впливає з рівнянь (8.16) і (8.17) при розгляданні випадку, коли  $C_m=1\text{моль/1кг}$ . Тоді  $K_E$  і  $K_K$  чисельно дорівнюють відповідно підвищенню температури кипіння і зниженню температури замерзання одномолярних розчинів порівняно з температурою кипіння і температурою замерзання чистого розчинника. Ебуліоскопічну  $K_E$  і кріоскопічну  $K_K$  константи вимірюють у градусах, їх значення для різних розчинників наводяться у довідниках (табл.8.5 і 8.6).

Якщо в рівняння (8.16) і (8.17) підставити вираз молярної концентрації, то можна одержати інші вирази **другого закону Рауля**:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{розч-ка}}}; \quad \Delta T_{\text{зам}} = K_K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{розч-ка}}}. \quad (8.18)$$

Користуючись рівняннями (8.18), визначають молярну масу розчиненої речовини за даними щодо підвищення температури кипіння чи зниження температури замерзання:

$$M = \frac{K_E \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{\text{розч-ка}}}; \quad M = \frac{K_K \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_{\text{розч-ка}}}. \quad (8.19)$$

Визначення молярних мас речовин за величиною підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчинів називається відповідно **ебуліоскопією** і

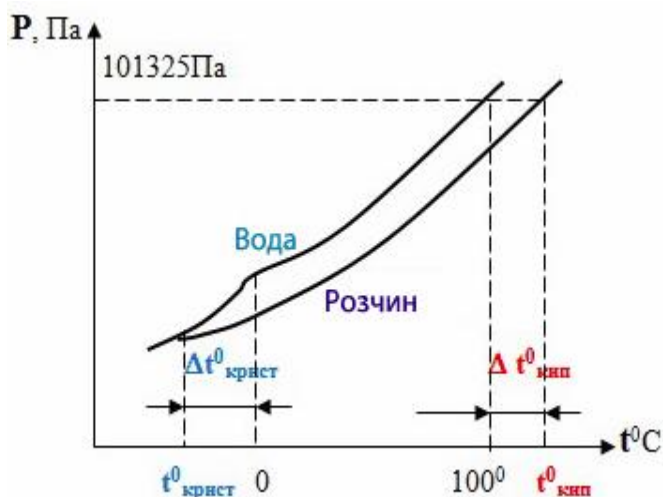


Рисунок 8.25 – Криві залежності тиску насиченої пари на чистою водою і над водним розчином

**кріоскопією.** Ці методи використовуються для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів полімеризації у розчинах. Здатність розчинів замерзати при нижчій температурі, ніж чистий розчинник, застосовується для приготування різних охолоджувальних сумішей і розчинів з низькою температурою замерзання – антифризів для циліндрів двигунів при їх експлуатації у зимовий період. Наприклад, 66,7% водний розчин етиленгліколю замерзає лише при температурі  $-75^{\circ}\text{C}$

Таблиця 8.5 – Температури замерзання  $T_{\text{замерз}},^{\circ}\text{C}$  (твердіння, кристалізації) та кріоскопічні константи  $K_K$  деяких розчинників

Розчинник	$T_{\text{замерз}},^{\circ}\text{C}$	$K_K$	Розчинник	$T_{\text{замерз}},^{\circ}\text{C}$	$K_K$
Анілін	-6,0	5,87	Піридин	-42,0	4,97
Бензен	5,5	5,10	Сульфатна кислота	10,5	6,17
Вода	0	1,85	<i>n</i> -Толуїдин	43,0	5,20
Діоксан-1,4	12,0	4,70	Оцтова кислота	16,65	3,90
Камфора	178,4	39,7	Фенол	41,0	7,30
<i>n</i> -Ксилол	13,2	4,30	Тетрахлорометан	-23,0	29,80
Мурашина кислота	8,4	2,77	Циклогексан	6,5	20,20
Нафталін	80,1	6,90	Брометен (сухий)	9,98	12,50
Нітробензен	5,7	6,90	Брометен (волог.)	8,0	11,80

Таблиця 8.6 – Температури кипіння  $T_{\text{кип}},^{\circ}\text{C}$  и ебуліоскопічні константи  $K_e$  деяких розчинників

Розчинник	$T_{\text{замерз}},^{\circ}\text{C}$	$K_K$	Розчинник	$T_{\text{замерз}},^{\circ}\text{C}$	$K_K$
Анілін	184,4	3,69	Сірковуглець	46,3	2,29
Ацетон	56,0	1,50	Сульфур(IV) оксид	-10,0	1,45
Бензен	80,2	2,57	Оцтова кислота	118,4	3,10
Вода	100,0	0,52	Фенол	181,2	3,60
Діетиловий етер	34,5	2,00	Хлороформ	61,2	3,88
Метилацетат	57,0	2,06	Тетрахлорометан	76,7	5,30
Метиловий спирт	64,7	0,84	Етилацетат	77,2	2,79
Нітробензен	210,9	5,27	Брометен	131,5	6,43
Піридин	115,4	2,69	Етиловий спирт	78,3	1,00

### 8.6.2 ЗАКОН ОСМОТИЧНОГО ТИСКУ

*Самочинний перехід розчинника через напівпроникну мембрану, що розділяє розчин і розчинник або два розчини різної концентрації, називається осмосом.*

Осмоз зумовлюється різницею тиску насиченої пари розчинника над розчином і над чистим розчинником (чи більш розведеним розчином). Якщо між такими розчинами поставити напівпроникну мембрану або перегородку, яка пропускає тільки молекули розчинника і затримує молекули розчиненої речовини, то молекули розчинника дифундують крізь неї із розчинника у розчин або з більш розведеного розчину у більш концентрований (рис.8.26).

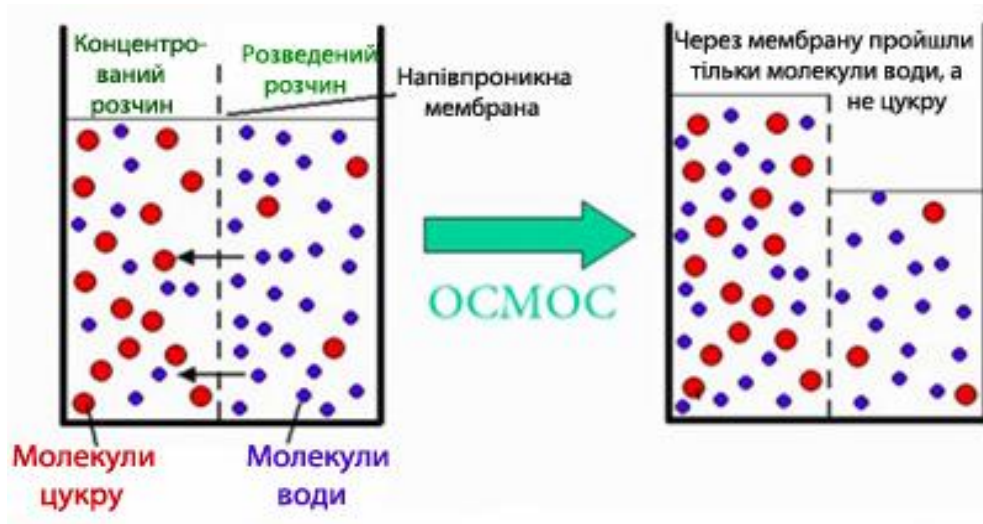


Рисунок 8.26 – Осмос: схема переходу молекул розчинника через напівпроникну мембрану з більш розведеного розчин у більш концентрований

Осмотичний тиск вимірюють за допомогою простих приладів – осмометрів, в яких внаслідок переходу молекул розчинника з розведеного розчину в концентрований збільшується висота стовпа  $h$ , а отже, і гідростатичний тиск (рис. 8.27).

Кількісно осмос характеризується величиною осмотичного тиску.

*Осмотичним називається тиск, що дорівнює силі, яка припадає на одиницю площини поверхні і примушує молекули розчинника проходити через напівпроникну мембрану.*

Інакше кажучи, осмотичний тиск дорівнює тиску стовпа розчину висотою  $h$ . Він характеризує надлишковий гідростатичний тиск на розчин, відділений від чистого розчинника напівпроникною мембраною, при якому припиняється дифузія молекул розчинника у більш концентрований розчин. Цей тиск прагне зрівняти концентрації обох розчинів внаслідок зустрічної дифузії молекул розчиненої речовини і розчинника.

Осмос – процес динамічний, оскільки проникнення молекул розчинника через мембрану відбувається в обох напрямках. Динамічна рівновага встановлюється лише тоді, коли осмотичний тиск  $\pi$  урівноважується зовнішнім тиском  $P$ ; при цьому осмос припиняється.

Для обчислення осмотичного тиску користуються **законом Вант-Гоффа**:

*Осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі перебувала б у газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.*

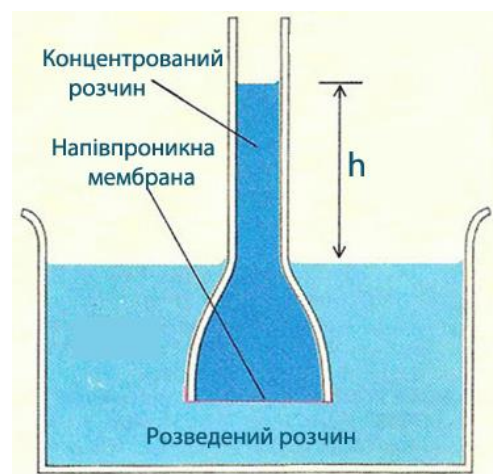


Рисунок 8.27 – Осмометр – прилад для визначення осмотичного тиску: 1 – розчинник (вода), 2 – розчин, 3 – напівпроникна мембрана



Вант-Гофф припустив, що для осмотичного тиску можна застосувати універсальне рівняння стану ідеального газу Менделєєва-Клапейрона:

$$\pi V = \nu RT, \text{ або } \pi = \frac{\nu}{V} RT,$$

звідки

$$\pi = C_M RT, \quad (8.20)$$

де  $\pi$  – осмотичний тиск  $\{[\text{Па}] = [\text{Дж}]/[\text{м}^3]\}$ ,  $C_M$  – молярна концентрація розчину ( $C_M = \nu/V = m/M \cdot V$ ). За відомим значенням осмотичного тиску легко обчислити молярну масу речовини:

$$M = \frac{m RT}{\pi V} \quad (8.21)$$

Якщо до більш концентрованого розчину докласти зовнішній тиск, вищий за осмотичний, тобто  $P_{\text{зовн}} > \pi$ , то швидкість переходу молекул розчинника із концентрованого розчину почне переважати і розчинник буде переходити у розведений розчин (або у чистий розчинник). Цей процес називається **зворотним осмосом** (рис. 8.28), він використовується для очищення природних і стічних вод, для одержання питної води з морської води.

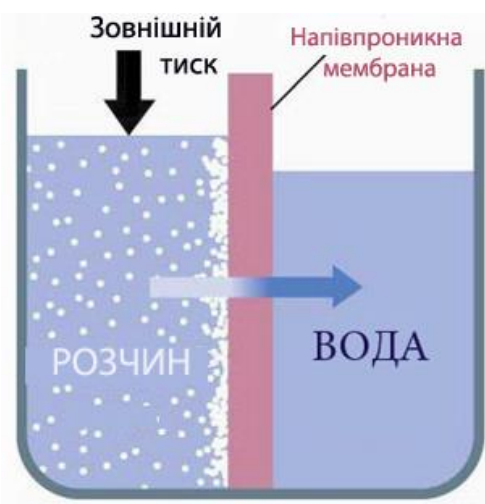


Рисунок 8.28 – Зворотний осмос

Осмоз відіграє важливу роль у життєдіяльності тварин і рослин, оскільки кліткова плазматична мембрана є напівпроникною. Осмос зумовлює піднімання води по стеблині рослин, зріст клітин та багато інших явищ, забезпечуючи надходження води у біологічні структури. Осмотичний тиск буває досить значним. Так, під дією осмотичного тиску рослинний сік дерева секвої доставляється на висоту аж до 100 м. Не меншу роль відіграє осмотичний тиск і у клітинах живих організмів, які містять розчини солей та інших речовин (цукру, сечовини тощо). Наприклад, середній осмотичний тиск крові при 36<sup>0</sup>С дорівнює 780 кПа.

Осмотичний тиск рідини, що контактує з клітиною, може різним чином співвідноситися з внутрішньоклітинним тиском. Якщо осмотичний тиск вищий, ніж внутрішньоклітинний, то він називається **гіпертонічним** (рис. 8.29 а). Клітини, занурені у такий розчин, починають втрачати воду, протоплазма клітки стискається і відшаровується від оболонки – це явище так званого *плазмолізу*. Розчин навколо клітини, що має менший тиск, ніж внутрішньоклітинний, називається **гіпотонічним** (рис. 8.29 б). Вода завдяки осмотичному тиску поступає у клітину, протопласт при цьому збільшується в об'ємі і натискає на жорстку клітинну стінку – це явище *тургора*. Розчини з однаковим осмотичним тиском всередині клітини та ззовні називаються **ізотонічними** (рис. 8.29 в), вони не впливають на водний режим клітини.

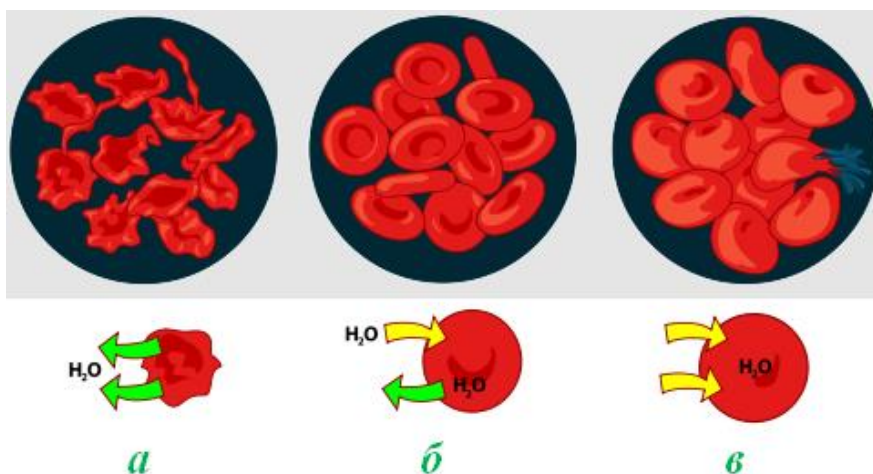


Рисунок 8.29 – Роль осмосу при взаємодії червоних кров'яних тілець з зовнішньоклітинними розчинами: а) в гіпертонічному розчині відбувається дифузія води з клітини, що зумовлює її стискання (плазмоліз); б) ізотонічний розчин врівноважує осмотичний тиск, створений клітинною рідиною; в) у гіпотонічному розчині за рахунок осмотичного тиску вода проходить всередину клітини і забезпечує тургор, але здатна привести і до розриву кліткової стінки.

## 8.7 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

**Приклад 8.1.** Розрахувати маси солі і води, що потрібні для приготування 70 г розчину, в якому  $\omega(\text{NaCl}) = 0,10$ .

**Розв'язок.** Перетворимо вихідну формулу ( $\omega = m_{\text{реч}} / m_{\text{розч}}$ ) і обчислимо масу речовини у розчині:

$$m_{\text{реч}} = \omega \cdot m_{\text{розч}},$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,10 \cdot 70 = 7\text{г}.$$

Тоді маса води буде дорівнювати:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{розч}} - m_{\text{реч}} = 70 - 7 = 63\text{г}.$$

**Приклад 8.2.** У 100 г води розчинили 20 г солі. Визначити масову частку одержаного розчину.

**Розв'язок.** Спочатку знайдемо загальну масу розчину, яка складається з мас солі та води:

$$m_{\text{р-ну}} = m_{\text{солі}} + m_{\text{води}} = 20\text{г} + 100\text{г} = 120\text{г}.$$

Масова частка складатиме:

$$\omega = m_{\text{р.р.}} / m_{\text{р-ну}} \cdot 100\% = 20\text{г} : 120\text{г} \cdot 100\% = 16,66\%.$$

**Приклад 8.3.** Натрій гідроксид кількістю речовини 1,5 моль розчинили у 140 г води. Визначити масову частку NaOH у розчині.

**Розв'язок.** Обчислимо масу NaOH з урахуванням співвідношення між кількістю речовини, масою та молярною масою ( $v = m / M$ ):

$$m(\text{NaOH}) = v \cdot M = 1,5\text{моль} \cdot 40\text{г/моль} = 60\text{г}.$$

Маса усього розчину складається з маси NaOH і маси води:

$$m_{\text{(р-ну)}} = 140\text{г} + 60\text{г} = 200\text{г}.$$

Знайдемо масову частку натрій гідроксиду в розчині:

$$\omega = m_{\text{р.р.}} / m_{\text{р-ну}} \cdot 100\% = 60\text{г} / 200\text{г} \cdot 100\% = 30\%.$$

**Приклад 8.4.** Чому дорівнює молярна концентрація розчину сульфатної кислоти з масовою часткою речовини 98% і густиною розчину 1,84 г/мл?

**Розв'язок:** Розрахуємо масу 1 л (або 1000 мл) розчину:



$$m_{\text{розч}} = \rho \cdot V = 1,84 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1840 \text{ г.}$$

Перетворимо вихідну формулу

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \cdot 100\%.$$

і знайдемо масу розчиненої речовини

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C \cdot m_{\text{розч}} / 100\% = 98\% \cdot 1840 \text{ г} / 100\% = 1803,2 \text{ г.}$$

Тоді молярна концентрація:

$$C_M = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V = 1803,2 \text{ г} / 98 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = 18,4 \text{ моль/л.}$$

**Приклад 8.5.** Наважку  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  масою 4,41 г розчинили у 200 г води і одержали розчин з густиною 1,015 г/мл. Визначити масову частку, молярну, нормальну і моляльну концентрації, а також мольну частку і титр речовини.

**Розв'язок.** Маса розчину складається із суми мас розчиненої речовини і розчинника:

$$m_{\text{розч}} = m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + m(\text{H}_2\text{O}) = 4,41 + 200 = 204,41 \text{ г.}$$

Масову частку обчислимо за формулою  $\omega = m_{\text{реч}} / m_{\text{розч}}$ :

$$\omega(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / m_{\text{розч}} = 4,41 \text{ г} / 204,41 \text{ г} = 0,022 \text{ (або 2,2\%)}$$

Об'єм розчину визначається відношенням маси розчину до його густини:

$$V = m_{\text{розч}} / \rho_{\text{розч}} = 204,41 \text{ г} / 1,015 \text{ г/мл} = 201,41 \text{ мл} = 0,2014 \text{ л.}$$

Молярна і еквівалентна маси речовини складають:

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ г/моль},$$

$$m_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / \nu = 294 / 2 = 147 \text{ г/моль-екв},$$

а кількість розчиненої речовини  $\nu$  і кількість еквівалентів  $n_{\text{екв}}$ :

$$\nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = m / M = 4,41 \text{ г} / 294 \text{ г/моль} = 0,015 \text{ моль.}$$

$$n_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = m / m_{\text{екв}} = 4,41 \text{ г} / 147 \text{ г/моль-екв} = 0,03 \text{ моль-екв.}$$

Молярна концентрація дорівнюватиме

$$C_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \nu / V = 0,015 \text{ моль} / 0,2014 \text{ л} = 0,074 \text{ моль/л},$$

а нормальність розчину:

$$C_N = n_{\text{екв}} / V = 0,03 \text{ моль-екв} / 0,2014 \text{ л} = 0,148 \text{ моль-екв/л.}$$

Моляльна концентрація розчину:

$$C_m = \frac{\nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,015 \text{ моль} \cdot 1000}{200 \text{ г}} = 0,075 \text{ моль/кг H}_2\text{O}.$$

Для обчислення мольної частки спочатку необхідно розрахувати кількість речовини розчинника:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = m / M = 200 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 11,111 \text{ моль},$$

Мольна частка:

$$\chi = N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{\nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{\nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + \nu(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,015 \text{ моль}}{0,015 \text{ моль} + 11,111 \text{ моль}} = 0,0014.$$

Титр визначимо за формулою  $T = m_{\text{реч.}} / V_{\text{розч.}}$ :

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 4,41 \text{ г} / 201,4 \text{ мл} = 0,0219 \text{ г/мл.}$$

**Приклад 8.6.** У трьох склянках міститься по 100 мл 0,1М розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  з густиною 1,012 г/мл. До однієї з них додали 60 мл води, до іншої – 10 г сухого  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а з третьої випарили 20 г води. Як змінилася масова частка у кожному випадку?

**Розв'язок.** Для визначення масової частки вихідного розчину  $\omega_{\text{вих}}$  спочатку необхідно обчислити масу розчину

$$m_{\text{розч}} = \rho \cdot V = 1,012 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 101,2 \text{ г}$$

і масу речовини  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , вважаючи об'єм 100 мл = 0,1 л і молярну масу солі  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}$ :

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = C_M \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 142 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 1,42 \text{ г}.$$

Тоді масова частка вихідного розчину:

$$\omega_{\text{вих}} = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) / m_{\text{розч}} = 1,42\text{г} / 101,2\text{г} = 0,014 \quad (\text{або } 1,4\%).$$

Після того, як у першу склянку долили воду, маса одержаного розчину збільшилася на масу води

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \cdot V = 1\text{г/мл} \cdot 60\text{мл} = 60\text{г},$$

тобто маса першого розчину:

$$m_{\text{розч1}} = m_{\text{розч}} + m(\text{H}_2\text{O}) = 101,2\text{г} + 60\text{г} = 161,2\text{г},$$

а масова частку  $\omega_1$  у ньому:

$$\omega_1 = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) / m_{\text{розч1}} = 1,42\text{г} / 161,2\text{г} = 0,0088 \quad (\text{або } 0,88\%).$$

Отже, у першій склянці масова частка зменшилась у

$$\omega_{\text{вих}} / \omega_1 = 0,014 / 0,0088 = 1,6 \text{ рази}.$$

У другій склянці після додавання 10г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  маса розчину складає:

$$m_{\text{розч2}} = 101,2\text{г} + 10\text{г} = 111,2\text{г},$$

а маса речовини в ньому:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_2 = 1,42\text{г} + 10\text{г} = 11,42\text{г}.$$

Масова частка у другому розчині:

$$\omega_2 = m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_2 / m_{\text{розч2}} = 11,42\text{г} / 111,2\text{г} = 0,1027 (\text{або } 10,27\%).$$

Масова частка у другому розчині зросла у

$$\omega_2 / \omega_{\text{вих}} = 0,1027 / 0,014 = 7,3 \text{ рази}.$$

Маса розчину у третій склянці після випаровування 20г води дорівнює:

$$m_{\text{розч3}} = 101,2\text{г} - 20\text{г} = 81,2\text{г}.$$

Беручи до уваги, що маса речовини не змінилася, обчислимо масову частку у третьому розчині:

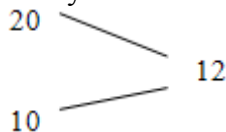
$$\omega_3 = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) / m_{\text{розч3}} = 1,42\text{г} / 81,2\text{г} = 0,0175 \quad (\text{або } 1,75\%).$$

Отже, у третьому розчині масова частка теж зросла у

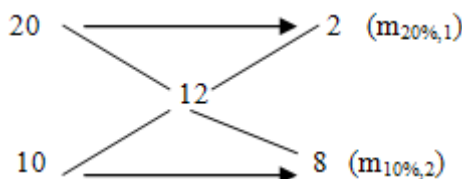
$$\omega_3 / \omega_{\text{вих}} = 0,0175 / 0,014 = 1,2 \text{ рази}.$$

**Приклад 8.7.** Які маси кожного розчину з масовими концентраціями  $\text{NaCl}$  10% і 20% необхідно взяти для приготування 300г 12%-ного розчину?

**Розв'язок.** Задачі такого типу простіше розв'язувати за так званим «правилом хреста». Для цього складають діаграму, у верхній частині якої записують концентрацію більш концентрованого розчину, у нижній – концентрацію більш розведеного, а усередині – задану концентрацію розчину, що потрібно приготувати:



Далі від значення концентрації більш концентрованого розчину (у нашому прикладі 20%) віднімають значення концентрації того розчину, що треба приготувати (тобто 12%), і отриману величину ( $20 - 12 = 8$ ) розміщують у нижній частині діаграми по діагоналі. У верхній частині (по діагоналі) записують різницю між значеннями концентрацій розчину, що необхідно приготувати, та більш розведеного розчину ( $12 - 10 = 2$ ). Після цього діаграма матиме вигляд:



З одержаної діаграми випливає, що для приготування зазначеного розчину слід взяти за масою 2 частини 20%-ного розчину, які на діаграмі позначені  $m_{20\%,1}$ , та 8 частин 10%-ного розчину (позначені  $m_{10\%,2}$ ). Остаточний розрахунок виконують за формулою:

$$m_{20\%розч} = \frac{m_{20\%,1} \cdot m_{розч}}{m_{10\%,2} + m_{20\%,1}} = \frac{2 \cdot 300}{2 + 8} = 60\text{г},$$

$$m_{10\%розч} = \frac{m_{10\%,2} \cdot m_{розч}}{m_{10\%,2} + m_{20\%,1}} = \frac{8 \cdot 300}{2 + 8} = 240\text{г}.$$

**Приклад 8.8.** Внаслідок змішування 20% розчину ( $\rho_1=1,12\text{г/мл}$ ) нітратної кислоти з 30% розчином ( $\rho_2=1,20\text{г/мл}$ ) цієї ж кислоти одержали 200мл 24% розчину  $\text{HNO}_3$ , густина якого  $\rho_3=1,15\text{г/мл}$ . Розрахувати такі параметри: а) об'єми вихідних розчинів  $V_1$  і  $V_2$ ; б) молярну концентрацію  $C_M$  одержаного розчину.

**Розв'язок.** Всі величини, що стосуються одержаного розчину, будемо позначати індексом 3.

а) Спочатку знайдемо масу одержаного розчину  $m_{р-ну3}$  і масу речовини  $m(\text{HNO}_3)_3$  в ньому:

$$m_{р-ну3} = \rho_3 \cdot V_3 = 1,15\text{г/мл} \cdot 200\text{мл} = 230\text{г};$$

$$m(\text{HNO}_3)_3 = \omega_3 \cdot m_{р-ну3} = 0,24 \cdot 230 = 55,2\text{г}.$$

Для подальших розрахунків позначимо:  $V_{р-ну1} = x$  і  $V_{р-ну2} = y$ . Тоді маси вихідних розчинів складатимуть:

$$m_{р-ну1} = \rho_1 \cdot V_1 = 1,12x,$$

$$m_{р-ну2} = \rho_2 \cdot V_2 = 1,20y.$$

Маси речовини  $\text{HNO}_3$  в цих розчинах дорівнюватимуть:

$$m(\text{HNO}_3)_1 = \omega_1 \cdot m_{р-ну1} = 0,20 \cdot 1,12x = 0,224x,$$

$$m(\text{HNO}_3)_2 = \omega_2 \cdot m_{р-ну2} = 0,30 \cdot 1,20y = 0,360y.$$

Приймаючи до уваги, що маса  $\text{HNO}_3$  у кінцевому розчині складається з мас  $\text{HNO}_3$  вихідних розчинів (тобто  $55,2=0,224x+0,360y$ ), а маса самого одержаного розчину – із мас вихідних розчинів ( $230=1,12x+1,20y$ ), маємо систему рівнянь:

$$\begin{cases} 0,224x + 0,360y = 55,2 \\ 1,12x + 1,20y = 230. \end{cases}$$

Розв'язуючи систему, одержуємо невідомі величини:  $x = 123$ ,  $y = 77$ .

Тобто шукані об'єми розчинів:

$$V_{р-ну1} = 123\text{мл}; \quad V_{р-ну2} = 77\text{мл}.$$

б) Молярна концентрація визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину (виміряного у літрах:  $V_{р-ну3} = 200\text{мл} = 0,2\text{л}$ ):

$$C_{МВ} = \frac{\nu(\text{HNO}_3)_3}{V_{р-ну3}} = \frac{m(\text{HNO}_3)_3}{M(\text{HNO}_3)_3 \cdot V_{р-ну3}} = \frac{55,2\text{г}}{63\text{г/моль} \cdot 0,2\text{л}} = 4,38\text{моль/л}.$$

Отже,  $C_M = 4,38\text{М}$ .

**Приклад 8.9.** Коефіцієнт розчинності  $\text{CuSO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює 25г. Скільки грамів солі міститься у 200г насиченого розчину?

**Розв'язок.** Маса насиченого розчину складається з маси солі і маси води. Коефіцієнт розчинності  $\text{CuSO}_4$  показує, що 25г солі розчиняється у 100г води, тобто в такому випадку усього насиченого розчину утворюється 125г. А далі складемо пропорцію:

$$\begin{array}{l} 125\text{г розчину містить } 25\text{г } \text{CuSO}_4, \\ 200\text{г} \text{ ————— } x. \end{array}$$

Звідки маса  $\text{CuSO}_4$  у 200г насиченого розчину:

$$x = 200 \cdot 25 / 125 = 40\text{г}.$$

**Приклад 8.10.** При температурі  $80^{\circ}$  у 500г води можна максимально розчинити 325г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Визначити коефіцієнт розчинності  $\gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{80^{\circ}}$ .

**Розв'язок.** Складемо пропорцію:

$$\begin{array}{l} \text{у } 500\text{г } \text{H}_2\text{O} \text{ розчиняється } 325\text{г } \text{NH}_4\text{Cl}, \\ \text{у } 100\text{г} \text{ ————— } x. \end{array}$$

Звідки знайдемо коефіцієнт розчинності:

$$x = \gamma_{\text{NHCl}}^{80^{\circ}} = 100 \cdot 325/500 = 65\text{г}.$$

**Приклад 8.11.** Коефіцієнти розчинності Калій нітрату при  $80^{\circ}\text{C}$  і  $0^{\circ}\text{C}$  дорівнюють відповідно 110г і 12г. Скільки грамів  $\text{KNO}_3$  випаде в осад, якщо 610г насиченого розчину охолодити від  $80^{\circ}\text{C}$  до  $0^{\circ}\text{C}$ ?

**Розв'язок.** Розрахуємо, скільки води міститься у 610г насиченого при  $80^{\circ}\text{C}$  розчині, беручи до уваги, що 110г  $\text{KNO}_3$  розчиняються у 100г води (тобто усього розчину буде (110 +100)г). Складемо пропорцію:

$$\begin{array}{l} (110 + 100)\text{г} \text{ розчину містить } 100\text{г } \text{H}_2\text{O} \\ 610\text{г} \text{ ————— } x. \end{array}$$

звідки маса  $\text{H}_2\text{O}$  у 610г розчину:

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{80^{\circ}} = x = 610 \cdot 100/210 = 290,5\text{г}.$$

Тоді маса солі в цьому розчині

$$m_{\text{KNO}_3}^{80^{\circ}} = 610 - 290,5 = 319,5\text{г}.$$

Після охолодження насиченого розчину до  $0^{\circ}\text{C}$  маса води не змінюється, але, оскільки коефіцієнт розчинності зменшується до 13г  $\text{KNO}_3/100\text{г } \text{H}_2\text{O}$ , то та ж сама маса води (290,5г) зможе розчинити вже меншу кількість солі, яку обчислемо за пропорцією:

$$\begin{array}{l} 100\text{г } \text{H}_2\text{O} \text{ розчиняє } 13\text{г } \text{KNO}_3 \\ 290,5\text{г} \text{ ————— } x, \end{array}$$

$$\text{звідки } m_{\text{KNO}_3}^{0^{\circ}} = x = 290,5 \cdot 13/100 = 37,8\text{г}.$$

Отже, маса  $\text{KNO}_3$ , що випаде в осад при охолодженні 610г насиченого розчину від  $80^{\circ}\text{C}$  до  $0^{\circ}\text{C}$ :

$$m_{\text{ос}} = m_{\text{KNO}_3}^{80^{\circ}} - m_{\text{KNO}_3}^{0^{\circ}} = 319,5 - 37,8 = 281,7\text{г}.$$

**Приклад 8.12.** Скільки грамів  $\text{NaCl}$  випадає в осад із 500г насиченого при  $80^{\circ}\text{C}$  розчину після його охолодження до  $0^{\circ}\text{C}$ , якщо коефіцієнти розчинності становлять:  $\gamma_{\text{NaCl}}^{80^{\circ}} = 38$ ,  $\gamma_{\text{NaCl}}^{0^{\circ}} = 35,8$ ?

**Розв'язок.** Цей приклад подібний до попереднього, але для його розв'язання використаємо дещо інший підхід. Різниця між коефіцієнтами розчинності при вказаних температурах дорівнює:

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{NaCl}}^{80^{\circ}} - \gamma_{\text{NaCl}}^{0^{\circ}} = 38 - 35,8 = 2,2\text{г}.$$

Такою б виявилася маса осаду, якщо маса розчинника (води) була б 100г. У цьому випадку маса насиченого при  $80^{\circ}\text{C}$  розчину складала б:  $38 + 100 = 138\text{г}$ . Отже, при охолодженні від  $80^{\circ}\text{C}$  до  $0^{\circ}\text{C}$  з 138г розчину випадає 2,2г осаду, а з 500г насиченого розчину – x г осаду.

$$x = m_{\text{осаду}} = 500 \cdot 2,2/138 = 7,97\text{г}.$$

**Приклад 8.13.** Визначити тиск насиченої пари розчинника над розчином, одержаним при розчиненні 12г карбаміду  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  у 180г води, при  $100^{\circ}\text{C}$ .

**Розв'язок.** Молярні маси речовин у розчині:

$$M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60\text{г/моль}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{г/моль}.$$

Кількість речовини карбаміду і води:

$$v(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = m/M = 12/60 = 0,2\text{моль};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = m/M = 180/18 = 10 \text{ моль.}$$

Згідно з тонометричним законом Рауля зниження тиску ( $P_1^0 - P_1$ ) насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці розчиненої речовини:

$$P_1^0 - P_1 = P_1^0 \chi_2,$$

а мольна частка розчиненої речовини визначається з формули  $\chi_2 = v_1/(v_1 + v_2)$ , звідки маємо вираз для обчислення тиску насиченої пари

$$P_1 = P_1^0 - P_1^0 \chi_2 = P_1^0 \left(1 - \frac{v_1}{v_1 + v_2}\right).$$

Підставимо в одержаний вираз відповідні дані:

$$P_1 = 101,325 \left(1 - \frac{0,2}{10 + 0,2}\right) = 99,338 \text{ кПа.}$$

**Приклад 8.14.** Обчислити молярну масу неелектроліту, якщо тиск насиченої пари розчинника над його 8%-ним розчином в етиловому спирті при 20°C становить 7,02кПа, а тиск пари над чистим розчинником при тій самій температурі – 7,22кПа.

**Розв'язок.** В кожних 100г 8%-ного розчину міститься 8г неелектроліту і 92г етилового спирту. Молярна маса етилового спирту  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46\text{г/моль}$ , а молярну масу неелектроліту позначимо  $M_{\text{неел}}$ . Тоді мольна частка неелектроліту

$$\chi_{\text{неел}} = \frac{v_{\text{неел}}}{v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + v_{\text{неел}}} = \frac{8/M_{\text{неел}}}{92/46 + 8/M_{\text{неел}}}.$$

Скористуємось виразом тонометричного закону Рауля (8.13):

$$\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 - P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0} = \chi_{\text{неел}}$$

Підставивши у вираз (8.13) відповідні значення:

$$\frac{7,22 - 7,02}{7,22} = \frac{8/M_{\text{неел}}}{2 + 8/M_{\text{неел}}},$$

одержимо молярну масу неелектроліту:  $M_{\text{неел}} = 140 \text{ г/моль}$ .

**Приклад 8.15.** У 0,9л води розчинено 54г глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Розрахувати змінення тиску насиченої пари над розчином, а також температури кипіння і замерзання цього розчину.

**Розв'язок.** Маса 0,9л (або 900мл) води дорівнює 900г вважаючи, що густина води 1г/мл. Молярна маса глюкози  $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180\text{г/моль}$ .

Для обчислення зниження тиску насиченої пари розчинника (тобто води – у нашому прикладі) над розчином глюкози скористаємось рівнянням (8.13):

$$\Delta P = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 \frac{v_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}.$$

Тиск насиченої пари води при її кипінні  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 101325\text{Па}$ , тоді

$$\Delta P = 101325 \text{ Па} \frac{54\text{г}/180\text{г/моль}}{90\text{г}/18\text{г/моль} + 54\text{г}/180\text{г/моль}} = 101325\text{Па} \frac{0,3 \text{ моль}}{50 \text{ моль} + 0,3 \text{ моль}} = 604\text{Па}.$$

Ебуліоскопічна і криоскопічна константи для води

$$K_E = 0,52^{\circ}, \quad K_K = 1,86^{\circ}.$$

Згідно з другим законом Рауля підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot 1000}{V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,52 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,17^{\circ},$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,62^{\circ}.$$

За умов атмосферного тиску температури кипіння і замерзання води відповідно становлять 373,15К (100<sup>0</sup>С) і 273,15К (0<sup>0</sup>С), тому температури кипіння і замерзання розчину глюкози дорівнюватимуть:

$$T_{\text{кип}} = T_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta T_{\text{кип}} = 373,15 + 0,17 = 373,32\text{К},$$

$$T_{\text{зам}} = T_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta T_{\text{зам}} = 273,15 - 0,62 = 272,53\text{К}.$$

За шкалою Цельсія це складає:

$$t_{\text{кип}} = 100 + 0,17 = 100,17^{\circ}\text{С},$$

$$t_{\text{зам}} = 0 - 0,62 = -0,62^{\circ}\text{С}.$$

**Приклад 8.16.** Яку масу гліцерину  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  необхідно розчинити у 100г води, щоб одержаний розчин закипів при 101<sup>0</sup>С?

**Розв'язок.** Молярна маса гліцерину і підвищення температури кипіння розчину дорівнюють:  $M(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_3) = 92\text{г/моль}$ ;

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип. розчину}} - T_{\text{кип. H}_2\text{O}} = 101 - 100 = 1^{\circ}.$$

Із другого закону Рауля

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{роз-на}}}$$

маємо масу гліцерину, яку необхідно розчинити у 100г води для підвищення температури кипіння на один градус:

$$m = \frac{\Delta T_{\text{кип}} \cdot M \cdot m_{\text{роз-на}}}{K_E \cdot 1000} = \frac{1 \cdot 92 \cdot 100}{0,52 \cdot 1000} = 17,7\text{г}.$$

**Приклад 8.17.** Визначити молекулярну масу аніліну, якщо його розчин з концентрацією 1% і густиною 1г/мл при 0<sup>0</sup>С має осмотичний тиск 244кПа.

**Розв'язок.** Нехай маса розчину дорівнює 100г. Оскільки густина розчину 1г/мл, то його об'єм складає:

$$V = m/\rho = 100\text{г} / 1\text{г/мл} = 100\text{мл} = 0,1\text{л}.$$

За формулою (8.21) розрахуємо молярну масу аніліну

$$M = \frac{m R T}{\pi \cdot V} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 273}{244 \cdot 0,1} = 93\text{г/моль}.$$

Відносна молекулярна маса чисельно співпадає з молярною масою, тому  $M_r(\text{аніліну}) = 93$ .

**Приклад 8.18.** Визначити осмотичний тиск при 7<sup>0</sup>С для розчину, у 200мл якого міститься 11,4г цукру  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .

**Розв'язок.** Молярна маса цукру  $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342\text{г/моль}$ , об'єм розчину 200мл = 0,2л. Молярна концентрація цукрового розчину:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{11,4}{342 \cdot 0,2} = 0,17\text{моль/л}.$$

Після переведення температури до шкали Кельвіна ( $T = 7 + 273 = 280\text{К}$ ) знайдемо осмотичний тиск:

$$\pi = C_M R T = 0,17 \cdot 8,314 \cdot 280 = 388\text{кПа}.$$

## 8.8 ВИСНОВКИ

Дисперсні системи, в яких подрібнені частинки однієї речовини рівномірно розподілені по об'єму іншої, можуть бути класифіковані за такими ознаками: за



розмірами частинок, за співвідношенням агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища, за особливостями взаємодії між частинками дисперсної фази і рідкого дисперсійного середовища тощо. Якщо частинки подрібнені до молекулярного стану, то утворюються істинні розчини, які можуть бути газоподібними, рідкими чи твердими і характеризуються власними ознаками. За відносним вмістом розчиненої речовини розчини поділяються на ненасичені, насичені та пересичені, а речовини за розчинністю – на добре розчинні, малорозчинні та нерозчинні. У рідких розчинах розчинником буває вода, неорганічні чи органічні рідини. У природі, техніці та повсякденній практичній діяльності найчастіше зустрічаються водні розчини.

Утворення розчинів – багатостадійний складний фізико-хімічний процес, який описується за допомогою термодинамічних функцій.

Кількісною характеристикою розчинів є концентрація, яку виражають декількома способами: масовою та мольною частками, молярністю, нормальністю, молярністю, титром.

Розчини мають певні загальні властивості, які називаються колігативними і які залежать тільки від концентрації розчиненої речовини, температури та природи розчинника. З них найважливішими є такі: зниження температури насиченої пари розчинника над розчином, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника (закони Рауля), а також осмотичний тиск (закон Вант-Гоффа).

## **8.9 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИОСТІ РОЗЧИНІВ»**

### **8.9.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ**

*Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний.*

<b>№</b>	<b>Зміст завдання і варіанти відповідей</b>	<b>Правильна відповідь</b>
1.	Що називається дисперсною фазою? а) речовина, що рівномірно розподіляється в іншій речовині; б) система, що складається з двох речовин, з яких одна рівномірно розподілена по всьому об'єму іншої; в) речовина, по всьому об'єму якої рівномірно розподілені частинки іншої речовини; г) система, що складається з сольватованих частинок розчиненої речовини.	а) речовина, що рівномірно розподіляється в іншій речовині
2.	Виберіть приклад дисперсної системи, в якій дисперсною фазою і дисперсійним середовищем є рідина. а) суспензія; б) емульсія; в) аерозоль; г) туман.	б) емульсія
3.	Вкажіть групу дисперсних систем, до яких належать тонкі зависі, дими, поруваті тверді тіла. а) грубодисперсні; в) середньодисперсні; в) тонкодисперсні; г) колоїдні розчини.	в) середньодисперсні

4.	<p>Вкажіть групу дисперсних систем, які мають розмір частинок більше 1 мкм (<math>10^{-6}</math>м) і характеризуються такими ознаками: частинки дисперсної фази осідають (чи спливають) у полі гравітаційних сил і не проходять через паперові фільтри.</p> <p>а) істинні розчини;  б) колоїдні розчини;  в) суспензії;  г) природний газ.</p>	в) суспензії
5.	<p>Вкажіть дисперсні системи, яким притаманні такі ознаки: невелика швидкість дифузії; можливість побачити частинки дисперсної фази тільки за допомогою ультрамікроскопу; розсіювання променів світла; стійкість лише у присутності стабілізаторів; незначна розчинність дисперсної фази у дисперсійному середовищі.</p> <p>а) грубодисперсні; в) середньодисперсні;  в) суспензії; г) колоїдні розчини.</p>	г) колоїдні розчини
6.	<p>Виберіть продовження такого твердження: туман являє собою систему з розподілом найдрібніших частинок...</p> <p>а) твердої дисперсної фази у газоподібному дисперсійному середовищі;  б) рідкої дисперсної фази у газоподібному дисперсійному середовищі;  в) газоподібної дисперсної фази у твердому дисперсійному середовищі;  г) рідкої дисперсної фази у рідкому дисперсійному середовищі;.</p>	б) рідкої дисперсної фази у газоподібному дисперсійному середовищі
7.	<p>Виберіть твердження, що характеризує суспензії.</p> <p>а) частинки газоподібної дисперсної фази розподілені в рідкому дисперсійному середовищі;  б) частинки газоподібної дисперсної фази розподілені в газоподібному дисперсійному середовищі;  в) частинки рідкої дисперсної фази розподілені в рідкому дисперсійному середовищі, що не розчиняє дисперсну фазу;  г) частинки твердої дисперсної фази розподілені в рідкому дисперсійному середовищі.</p>	г) частинки твердої дисперсної фази розподілені в рідкому дисперсійному середовищі
8.	<p>Виберіть твердження, що характеризує розчин.</p> <p>а) речовина у рідкому стані;  б) хімічна сполука;  в) однорідна суміш речовин;  г) гетерогенна система з кількох речовин.</p>	в) однорідна суміш речовин
9.	<p>Виберіть визначення розчину.</p> <p>а) гомогенна система, що складається із розчинника, розчиненої речовини та продуктів їх взаємодії;  б) система, в якій рідка дисперсна фаза рівномірно розподілена у рідкому дисперсійному середовищі;  в) система, в якій тверді частинки розміром <math>10^{-6}</math>м розподілені в рідкому дисперсійному середовищі;  г) система, в якій тверда речовина розподілена у рідкій.</p>	а) гомогенна система, що складається із розчинника, розчиненої речовини та продуктів їх взаємодії
10.	<p>Вкажіть розмір розчинених частинок (м) в істинних розчинах.</p> <p>а) <math>10^{-9}</math>–<math>10^{-10}</math>; б) <math>10^{-1}</math>–<math>10^{-2}</math>;  в) <math>10^{-6}</math>–<math>10^{-7}</math>; г) <math>10^{-7}</math>–<math>10^{-9}</math></p>	а) $10^{-9}$ – $10^{-10}$

11.	Виберіть ознаку, за якою ознакою можна розрізнити істинні розчини і механічні суміші. а) змінний склад; б) агрегатний стан; в) тепловий ефект при утворенні; г) можливість розділення на компоненти фізичними методами.	в) тепловий ефект при утворенні
12.	Вкажіть назву методу, за допомогою якого у лабораторних умовах можна відділити розчинник від розчиненої речовини в істинному розчині. а) фільтрування; б) перегонка; в) відстоювання; г) перемішування.	б) перегонка
13.	Вкажіть групи, на які поділяються розчини за агрегатним станом. а) грубодисперсні, середньодисперсні, тонкодисперсні; б) насичені, ненасичені, пересичені; в) розведені та концентровані; г) газоподібні, рідкі, тверді.	г) газоподібні, рідкі, тверді
14.	Вкажіть чинник, від якого майже не залежить розчинність твердих речовин. а) властивості розчинника; б) температура; в) тиск; г) природи розчиненої речовини.	в) тиск
15.	Вкажіть, як змінюється ентальпія системи внаслідок гідратації частинок розчиненої речовини. а) не змінюється; б) зменшується; в) збільшується; г) спочатку зростає, потім знижується.	б) зменшується
16.	Виберіть твердження, яке характеризує процес розчинення кристалічних речовин у воді. а) не супроводжується тепловим ефектом; б) супроводжується тепловим ефектом; в) належить до ізохорних процесів; г) не залежить від температури.	б) супроводжується тепловим ефектом
17.	Виберіть твердження щодо кристалогідрату. а) нестійка хімічна сполука, що утворюється внаслідок фізико-хімічної взаємодії частинок розчиненої речовини і розчинника; б) кристалічна речовина, у складі кристалічної решітки якої містяться молекули води; в) кристалічна сполука; г) розчинні кристали.	б) кристалічна речовина, у складі кристалічної решітки якої містяться молекули води
18.	Вкажіть, у якому розчині встановлюється динамічна рівновага між розчиненою речовиною та осадом. а) у ненасиченому; б) у насиченому; в) у пересиченому; г) у розведеному.	б) у насиченому
19.	Виберіть характеристику стану мінералу бішофіту, склад якого відповідає формулі $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . а) кристалогідрат; б) насичений розчин; в) розведений розчин; г) пересичений розчин.	а) кристалогідрат
20.	Виберіть твердження щодо змінення розчинності газів у рідких розчинниках при підвищенні тиску. а) не змінюється; б) зростає незалежно від природи газу; в) зменшується незалежно від природи газу; г) змінюється залежно від природи газу.	б) зростає незалежно від природи газу

21.	Виберіть твердження щодо змінення розчинності твердих речовин у воді при зміненні температури. а) залежить від природи речовини; б) завжди зростає при підвищенні температури; в) завжди зменшується при підвищенні температури; г) не змінюється при зміненні температури.	а) залежить від природи речовини
22.	Вкажіть, як називається концентрація розчиненої речовини у насиченому розчині. а) розчинність; б) молярність; в) моляльність; г) добуток розчинності.	а) розчинність
23.	Масова частка розчиненої речовини в розчині – це величина, що характеризується відношенням... а) маси розчину до його об'єму; б) маси розчиненої речовини до маси розчину; в) маси розчину до маси розчиненої речовини; г) маси розчиненої речовини до маси розчинника.	б) маси розчиненої речовини до маси розчину
24.	Вкажіть, як називається величина, що показує, скільки грамів речовини може максимально розчинитися у 100 г розчинника при даній температурі. а) масова частка; б) молярність; в) коефіцієнт розчинності; г) добуток розчинності.	в) коефіцієнт розчинності
25.	Вкажіть, який розчин називається сантимольярним. а) в 1л якого міститься 0,01моль розчиненої речовини; б) в 1л якого міститься 0,01 моль еквівалентів розчиненої речовини; в) в 1см <sup>3</sup> якого міститься 0,01 еквівалент розчиненої речовини; г) в 1м <sup>3</sup> якого міститься 0,01 моль речовини.	а) в 1л якого міститься 0,01моль розчиненої речовини
26.	Вкажіть, що означає вираз: 0,5 молярний розчин. а) в 1мл розчину міститься 0,5г розчиненої речовини; б) в 1л розчину міститься 0,5кг розчиненої речовини; в) в 100г розчину міститься 0,5моль розчиненої речовини; г) в 1л розчину міститься 0,5моль розчиненої речовини.	г) в 1л розчину міститься 0,5моль розчиненої речовини
27.	Вкажіть, що означає вираз: 10 % водний розчин солі. а) в 100 г розчину міститься 10 г солі; б) в 100 г води розчинено 10 г солі; в) в 1 л розчину міститься 10 г солі; г) в 10 л розчину міститься 10 г солі.	а) в 100 г розчину міститься 10 г солі
28.	У розчині масою 200 г міститься 20 г розчиненої речовини, коефіцієнт розчинності якої за даної температури дорівнює 10г/100 г Н <sub>2</sub> О. Вкажіть, до якого типу належить цей розчин. а) ненасичений; б) насичений; в) пересичений; г) гомогенний.	в) пересичений
29.	Обчисліть, яким повинно бути співвідношення мас солі і води для виготовлення розчину з масовою часткою розчиненої речовини 0,1. а) 10 г солі та 100 г води; б) 10 г солі та 90 г води; в) 10 г солі та 110 г води; г) 5 г солі та 50 г води.	б) 10 г солі та 90 г води
30.	Обчисліть масову частку (%) розчиненої речовини у розчині, утвореному при розчиненні 15 г солі в 85 г води. а) 85%; б) 35%; в) 25%; г) 15%.	г) 15%

31.	У 500 мл розчину міститься 7,4 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Обчисліть молярну концентрацію речовини в цьому розчині. $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74\text{г/моль}$ . а) 0,1М; б) 0,2М; в) 0,4М; г) 0,3М.	б) 0,2М
32.	Виберіть формулу для розрахунку молярної концентрації розчину $C_M$ . а) $C_M = v / V$ ; б) $C_M = v \cdot V$ ; в) $C_M = v + V$ ; г) $C_M = V/v$ .	а) $C_M = v / V$
33.	Обчисліть, яку масу солі необхідно взяти для приготування 1000 г розчину з масовою часткою 10%? а) 50г; б) 150г; в) 200г; г) 100г.	г) 100г
34.	Обчисліть масу розчиненої речовини (г), яка міститься у 1000 г розчину з масовою часткою 0,005. а) 5г; б) 50г; в) 0,5г; г) 500г.	а) 5г
35.	До 500 г 20 % розчину солі долили 300 г води. Обчисліть відсоткову концентрацію солі в одержаному розчині. а) 12,5%; б) 10%; в) 15%; г) 25%.	а) 12,5%
36.	З 500 г 20 % розчину солі випарили 100 г води. Обчисліть відсоткову концентрацію солі в одержаному розчині. а) 50%; б) 25%; в) 30%; г) 20%.	б) 25%
37.	Змішали 200 г розчину з масовою часткою 20 % і 200 г розчину з масовою часткою 10 %. Обчисліть масову частку солі в утвореному розчині. а) 30%; б) 25%; в) 15%; г) 20%.	в) 15%
38.	Розрахуйте об'єм 0,01М розчину, у якому міститься 20 г $\text{NaOH}$ . ( $M(\text{NaOH}) = 40\text{г/моль}$ ) а) 50л; б) 50мл; в) 0,5л; г) 5л.	а) 50л
39.	Обчисліть, яку масу солі $\text{Na}_2\text{SO}_4$ необхідно взяти для приготування 500 мл 0,5М розчину. ( $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142\text{г/моль}$ ). а) 142г; б) 71г; в) 35,5г; г) 14,2.	в) 35,5г
40.	Розчину натрій гідроксиду об'ємом 100 мл має густину 1,3 г/мл. Розрахуйте масу цього розчину. а) 100г; б) 77г; в) 130г; г) 101,3г.	в) 130г
41.	Відповідно до I закону Рауля зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчиненої речовини, а визначається тільки її концентрацією. Вкажіть, який спосіб вираження концентрації застосовується в I законі Рауля. а) молярність; б) мольна частка; в) масова частка; г) молярність.	б) мольна частка
42.	За II законом Рауля зниження температури кристалізації чи підвищення температури кипіння розчину не залежить від природи розчиненої речовини, а визначається тільки її концентрацією. Вкажіть, який спосіб вираження концентрації застосовується в II законі Рауля. а) молярність; б) мольна частка; в) масова частка; г) молярність.	г) молярність

43.	Виберіть, яке явище називається осмосом. а) перемішування розчинів різної концентрації; б) дифузія молекул розчиненої речовини; в) самочинний перехід молекул розчинника через напівпроникну мембрану з розчинника у розчин; г) самочинний перехід молекул розчинника через напівпроникну мембрану з концентрованого розчину в розведений.	в) самочинний перехід молекул розчинника через напівпроникну мембрану з розчинника у розчин
44.	Математичний вираз закону Вант-Гоффа показує залежність осмотичного тиску від температури і концентрації. Вкажіть, який спосіб вираження концентрації застосовується в законі Вант-Гоффа. а) молярність; б) мольна частка; в) масова частка; г) молярність.	а) молярність

### 8.9.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Виберіть системи, які належать до грубодисперсних (мікрогетерогеним). а) суспензія; б) емульсія; в) пил; г) піна.	а) суспензія; в) пил; г) піна.
2.	Вкажіть, які дисперсні системи складаються з твердої дисперсної фази, що рівномірно розподілена по газоподібному дисперсійному середовищу. а) пил; б) дим; в) перлини; г) опал.	а) пил; б) дим
3.	Вкажіть, які дисперсні системи складаються з твердої дисперсної фази, що рівномірно розподілена по рідкому дисперсійному середовищу. а) пил; б) глина; в) паста; г) мул.	б) глина; в) паста; г) мул
4.	Вкажіть, які дисперсні системи складаються з рідкої дисперсної фази, що рівномірно розподілена по рідкому дисперсійному середовищу. а) майонез; б) дим; в) молоко; г) перлини.	а) майонез; в) молоко
5.	Виберіть речовини, розчинення яких у воді супроводжується хімічною реакцією. а) гідроген хлорид; б) сульфур(VI) оксид; в) карбон(IV) оксид; г) натрій хлорид.	б) Сульфур (VI) оксид; в) Карбон (IV) оксид;
6.	Вкажіть сполуки, які є кристалогідратами. а) мідний купорос; б) гіпс; в) гашене вапно; г) кухонна сіль.	а) мідний купорос; б) гіпс;
7.	Виберіть речовини, розчинення яких у воді супроводжується значним виділенням теплоти. а) амоній нітрат; в) сульфатна кислота; в) натрій гідроксид; г) натрій хлорид.	в) сульфатна кислота; в) натрій гідроксид;
8.	Вкажіть речовини, що добре розчиняються у воді. а) барій сульфат; б) купрум(II) сульфат; в) кальцій сульфат; г) натрій сульфат.	б) купрум (II) сульфат; г) натрій сульфат



9.	Виберіть малорозчинні сполуки. а) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; в) $\text{BaSO}_4$ ; г) $\text{NaOH}$ .	б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; в) $\text{BaSO}_4$
10.	Виберіть речовини, розчинення яких у воді супроводжується значним поглинанням теплоти. а) сульфатна кислота; б) натрій сульфат; в) амоній нітрат; г) натрій хлорид.	б) натрій сульфат; в) амоній нітрат
11.	Виберіть, при яких співвідношеннях солі та води можна приготувати розчин з масовою часткою 0,1 (10%). а) 10г солі та 100г води; б) 1г солі та 135г води; в) 100г солі та 900г води; г) 5г солі та 55г води.	в) 100 г солі та 900 г води; г) 5 г солі та 55 г води
12.	Обчисліть, чому дорівнює масова частка і об'єм розчину, що містить 25 г кислоти і 100 г води, якщо густина розчину складає 1,2 г/мл. а) $\omega=25\%$ ; б) $\omega=20\%$ ; в) $V=104$ мл; г) $V=120$ мл.	б) $\omega=20\%$ ; г) $V=104$ мл
13.	Виберіть твердження, яке характеризує 15% водний розчин солі. а) в 150 г розчину міститься 10 г солі; б) в 100 г розчину міститься 15 г солі; в) в 170 г води розчинено 30 г солі; г) в 255 г води розчинено 35 г солі.	б) в 100г розчину міститься 15г солі; в) в 170г води розчинено 30г солі
14.	Вкажіть чинники, які впливають на зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином. а) природа розчинника; б) концентрація розчину; в) природа розчиненої речовини; г) об'єм розчину.	а) природа розчинника; б) концентрація розчину
15.	Виберіть твердження, що характеризує ідеальний розчин. а) утворення розчину не супроводжується тепловим ефектом; б) між компонентами розчину відсутня хімічна взаємодія; в) сили міжмолекулярної взаємодії між усіма частинками у розчині є однаковими; г) тиск пари розчинника над розчином знижується при зменшенні концентрації.	а) утворення розчину не супроводжується тепловим ефектом; б) між компонентами розчину відсутня хімічна взаємодія; в) сили міжмолекулярної взаємодії між усіма частинками у розчині є однаковими;
16.	Виберіть колігативні властивості розчинів. а) зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином; б) підвищення температури кипіння розчину порівняно з $T_{\text{кип}}$ чистого розчинника; в) зменшення густини розчину у міру зростання його концентрації; г) осмотичний тиск.	а) зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином; б) підвищення температури кипіння розчину порівняно з $T_{\text{кип}}$ чистого розчинника; г) осмотичний тиск.
17.	Вкажіть, яким може бути осмотичний навіолоклітинної рідини, якщо він відрізняється від внутрішньоклітинного тиску? а) гіпотонічний; б) ізотонічний; в) гіпертонічний; г) фізіологічний.	а) гіпотонічний; в) гіпертонічний;

### 8.9.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ.

1. Встановіть відповідність між назвою дисперсної системи і відповідним прикладом.

Шифр	Назва дисперсної системи	Номер відповіді	Приклад дисперсної системи	Правильна відповідь
А	Емульсія	1	Крейда, збовтана у воді	А – 3
Б	Колоїдний розчин	2	Розчин кухонної солі у воді	Б – 4
В	Суспензія	3	Олія, збовтана з водою	В – 1
Г	Істинний розчин	4	Хмарина	Г – 2

2. Встановіть відповідність між формулою кристалогідрату та його назвою:

Шифр	Формула кристалогідрату	Номер відповіді	Тривіальна назва кристалогідрату	Правильна відповідь
А	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	Гіпс	А – 3
Б	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2	Глауберова сіль	Б – 2
В	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	Мідний купорос	В – 4
Г	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	Бішофіт	Г – 1

3. Встановіть відповідність між поняттям та його визначенням:

Шифр	Поняття	Номер відповіді	Визначення	Правильна відповідь
А	Розчинність	1	Максимальна маса речовини, що може розчинитися у 100г розчинника при данній температурі	А – 4
Б	Коефіцієнт розчинності	2	Відношення маси речовини до маси розчину	Б – 1
В	Масова частка	3	Відношення кількості речовини до об'єму розчину	В – 2
Г	Молярна концентрація	4	Кількість речовини, що знаходиться в 1л насиченого розчину при даній температурі	Г – 3

4. Встановіть відповідність між позначенням способу вираження концентрації та формулою для його розрахунку.

Шифр	Позначення способу вираження концентрації	Номер відповіді	Формула для розрахунку концентрації	Правильна відповідь
А	$\chi$	1	$\frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}}$	А – 4
Б	$\omega$	2	$\frac{m_{\text{реч}} \cdot 1000}{V_{\text{розч}}}$	Б – 1
В	$C_M$	3	$\frac{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}}{V_1}$	В – 3
Г	$T$	4	$\frac{m_{\text{реч}}}{v_1 + v_2}$	Г – 2

5. Встановіть відповідність назвою способу вираження концентрації та його позначенням.

Шифр	Назва концентрації	Номер відповіді	Позначення	Правильна відповідь
А	Молярна концентрація еквівалента	1	$\chi$	А – 3
Б	Масова частка	2	$C_m$	Б – 4
В	Моляльна концентрація	3	$C_N$	В – 2
Г	Мольна частка	4	$\omega$	Г – 1

6. Встановіть відповідність між масами компонентів і масовими частками розчиненої речовини в утворених розчинах:

Шифр	Маси компонентів	Номер ответа	Масові частки, %	Правильна відповідь
А	95г H <sub>2</sub> O і 5г NaCl	1	20%	А – 2
Б	9г H <sub>2</sub> O і 1г NaCl	2	5%	Б – 3
В	75г H <sub>2</sub> O і 25г NaCl	3	10%	В – 4
Г	40г H <sub>2</sub> O і 10г КОН	4	25%	Г – 1

7. Встановіть відповідність між масовими частками кристалізаційної води у кристалогідраті и складом кристалогідрату.

Шифр	Масова частка води	Номер відповіді	Формула кристалогідрату і молярна маса безводної солі	Правильна відповідь
А	0,63	1	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, M(CuSO <sub>4</sub> ) = 160г/моль	А – 3
Б	0,15	2	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O, M(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 112г/моль	Б – 4
В	0,36	3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O, M(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) = 106г/моль	В – 1
Г	0,24	4	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, M(BaCl <sub>2</sub> ) = 208г/моль	Г – 2

## РОЗДІЛ 9 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

- 1 Електроліти і неелектроліти
- 2 Теорія електролітичної дисоціації
  - 2.1 Ступінь електролітичної дисоціації
  - 2.2 Константа дисоціації
  - 2.3 Закон розбавлення Оствальда
  - 2.4 Властивості кислот, солей, основ з позиції терії електролітичної дисоціації
- 3 Терія сильних електролітів
- 4 Рівновага у розчинах електролітів
  - 4.1 Зміщення рівноваги дисоціації слаких електролітів
  - 4.2 Добуток розчинності
  - 4.3 Електролітична дисоціація води. Водневий показник
  - 4.4 Реакції в розчинах електролітів
  - 4.5 Гідроліз солей
- 5 Приклади розв'язання типових задач
- 6 Висновки
- 7 Тестовий контроль з теми «Електролітична дисоціація. Розчини електролітів»

### 9.1 ЕЛЕКТРОЛІТИ І НЕЕЛЕКТРОЛІТИ

За електропровідністю та особливостями передачі електричного струму речовини поділяються на *провідники першого роду* (метали та їх сплави), в яких електрика переноситься за рахунок переміщення електронів, і *провідники другого роду*, де електрика передається за допомогою йонів (рис.9.1).

*Речовини, які не проводять електричний струм ні у розплавленому, ні у розчиненому стані, називаються неелектролітами.*

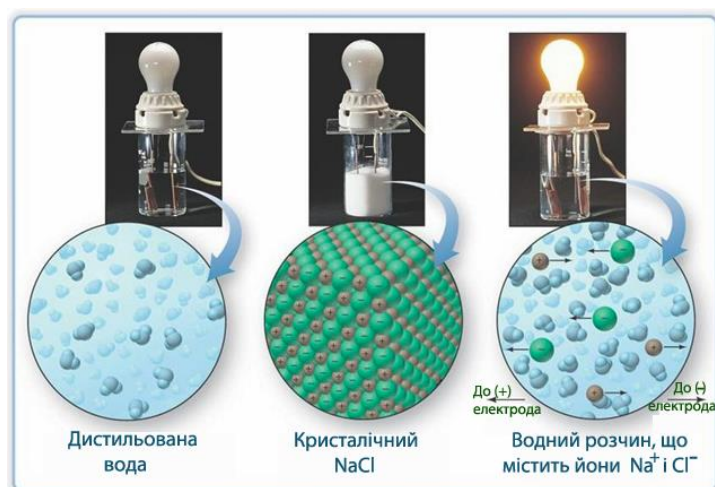


Рисунок 9.1 – Неелектроліти, в яких відсутні переносники електричного струму (як приклад – дистильована  $H_2O$  і кристалічний  $NaCl$ ) і провідники другого роду – електроліти, в яких переносниками електричних зарядів є йони (водний розчин натрій хлориду – за рахунок йонів  $Na^+$  і  $Cl^-$ ) і

До неелектролітів належать речовини з ковалентними неполярними чи малополярними зв'язками: сахароза, бензен, етанол. Для розчинів неелектролітів характерні колігативні властивості, які лінійно залежать від концентрації розчиненої речовини і не залежать від її хімічної природи.

Провідники другого роду – це електроліти.

*Електроліти – речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. Електроліти при розчиненні або розплавленні утворюють йони, рух яких і зумовлює їх електропровідність.*

Важливою ознакою електролітів є відхилення їх розчинів від законів Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки цього відхилення було введено поправковий *ізотонічний коефіцієнт*  $i$ , який за умов однакової концентрації показує, у скільки разів кількісні характеристики колігативних властивостей розчинів, визначені експериментально, більші за відповідні теоретично обчислені величини:

$$i = \frac{\Delta P_{\text{експ}}}{\Delta P_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.експ}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.експ}}}{\Delta t_{\text{кип.теор}}} = \frac{\pi_{\text{осм.експ}}}{\pi_{\text{осм.теор}}}$$

де  $\Delta P$  – зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином,  $\Delta t_{\text{зам}}$  і  $\Delta t_{\text{кип}}$  – відповідно зниження температури замерзання та підвищення температури кипіння розчинів,  $\pi_{\text{осм}}$  – осмотичний тиск. Оскільки величини  $\Delta P$ ,  $\Delta t$  і  $\pi_{\text{осм}}$  є функціями числа частинок розчиненої речовини, то відхилення поведінки розчинів електролітів від законів, що описують колігативні властивості, зумовлене збільшенням концентрації частинок (завдяки утворенню йонів) у розчинах електролітів.

Залежно від механізму виникнення йонів електроліти умовно поділяються на дві групи: істинні та потенційні.

**1. Істинні електроліти** – це розчини і розплави речовин з йонним зв'язком, як у твердому стані утворюють йонну кристалічну ґратку і не мають електропровідності (рис.9.1).

*Істинні, або власно електроліти – це речовини з йонною кристалічною ґраткою, які розпадаються на йони при розплавленні або при розчиненні.*

Виникнення йонів пояснюється послабленням, а потім і розривом хімічних зв'язків, (що спричиняє руйнування кристалічної ґратки) під дією полярних молекул розчинника чи нагрівання. У процесі розчинення у воді (або в інших полярних розчинниках) молекули розчинника витягують у першу чергу менші за розмірами позитивно заряджені йони що, призводить до випадіння з ґратки й негативно заряджених йонів. У розчині обидва види йонів піддаються гідратації (рис.9.2).

*Процес розпаду істинного електроліту на йони при розплавленні або під дією полярних молекул розчинника називається електролітичною дисоціацією.*

**2. Потенційні електроліти.** До них належать речовини з полярним ковалентним зв'язком: більшість кислот, деякі основи (водні розчини амоніаку  $\text{NH}_3$ , гідразину  $\text{N}_2\text{H}_4$ , органічних амінів, тощо).

*Потенційні електроліти – це речовини з молекулярною кристалічною решіткою, які у розплавленому стані не проводять електричного струму, але утворюють йони при взаємодії їх молекул з відповідними розчинниками.*

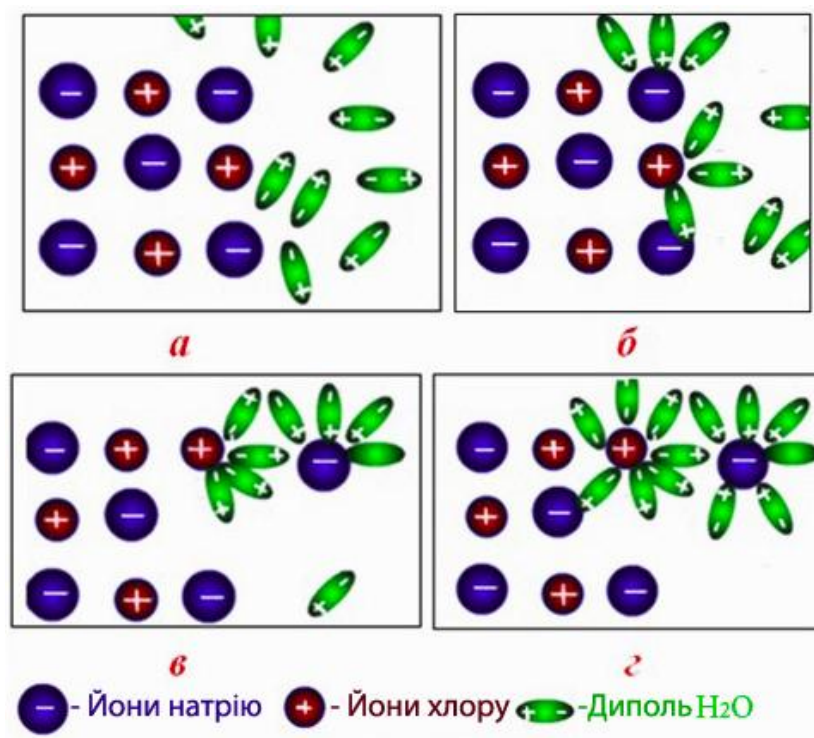


Рисунок 9.2 – Механізм утворення йонів при розчиненні у воді істинного електроліту ( $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ): а) орієнтація диполів води біля вузлів кристалічної ґратки – йон-дипольна взаємодія; б) руйнування ґратки при витягуванні з неї диполями води спочатку позитивно заряджених йонів, а потім – негативно заряджених йонів; в) процес гідратації йонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ ; г) утворення гідратованих йонів  $\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Механізм виникнення йонів у потенціальних електролітах має свої особливості (рис. 9.3). Внаслідок диполь-дипольної взаємодії між полярною молекулою електроліту і диполями розчинника, полярні ковалентні зв'язки спочатку поляризуються ще сильніше, а потім і розриваються, утворюючи йони, які поступово сольватуються.



Рисунок 9.3 – Механізм утворення йонів внаслідок йонізації полярної молекули потенційного електроліту ( $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ) під впливом полярних молекул води і утворення гідратованих позитивно і негативно заряджених йонів ( $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )

Отже, відносно процесу утворення йонів потенційними електролітами термін «дисоціація» використовується умовно. По суті відбувається процес йонізації.

*Йонізація – утворення йонів із полярної молекули потенційного електроліта під дією диполів розчинника.*

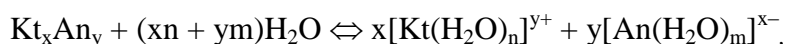
Однак надалі для спрощення ми будемо вживати термін «дисоціація» відносно обох випадків.

## 9.2 ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Сучасна теорія електролітичної дисоціації складалася на основі гіпотези Арреніуса про розщеплення молекул на йони, гідратної теорії Менделєєва, яка стверджувала, що розчинена речовина обов'язково вступає у хімічну взаємодію з молекулами розчинника, і робіт Каблукова, присвячених сольватації йонів.

1. Розчинення електроліту супроводжується його розкладанням на позитивно і негативно заряджені йони, які піддаються сольватації (або гідратації, якщо розчинником є вода).

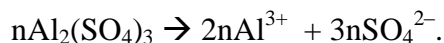
Щоб записати у загальному вигляді рівняння електролітичної дисоціації, яка відбувається у водному розчині, символами Kt і An позначають відповідно позитивно заряджений йон (катіон) і негативно заряджений йон (аніон), а індексами  $x$  і  $y$  – кількості йонів кожного знака. З урахуванням процесу гідратації, внаслідок якої утворюється гідрат катіона з  $n$  молекулами води і гідрат аніона з  $m$  молекулами води, повне рівняння електролітичної дисоціації записують так:



але частіше користуються спрощеним рівнянням дисоціації, не враховуючи процесу гідратації:



При цьому сумарний заряд аніонів за абсолютною величиною дорівнює сумарному заряду катіонів, тому електроліт в цілому електронейтральний. Наприклад, при дисоціації алюміній сульфату сумарний заряд аніонів дорівнює  $-6n$ , а сумарний заряд катіонів –  $+6n$ :



Властивості йонів відрізняються від властивостей атомів, з яких вони утворилися. Наприклад, металічний Na взаємодіє з водою із виділенням водню, а йони  $\text{Na}^+$  на воду не діють. Атоми Cl утворюють двохатомні молекули  $\text{Cl}_2$ , які мають різкий запах та отруйні властивості, а йони  $\text{Cl}^-$  зовсім нешкідливі і позбавлені запаху. Йони, мають повністю заповнений електронами зовнішній енергетичний рівень і тому перебувають у більш стійкому електронному стані, ніж нейтральні атоми. Вони можуть бути однозарядними і багатозарядними, складатися з одного атома ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) чи з декількох ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Багато йонів мають забарвлення, наприклад,  $\text{MnO}_4^-$  рожево-фіолетового кольору,  $\text{MnO}_4^{2-}$  – зеленого,  $\text{CrO}_4^{2-}$  – жовтого,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – жовтогарячого.

Сольватовані йони перебувають у стані неупорядкованого теплового руху і переміщуються у розчині за різними напрямками.

2. При пропусканні електричного струму через розчин чи розплав електроліта йони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені переміщуються до катода (саме тому вони одержали назву *катіони*), а негативно заряджені – до анода, тому вони називаються *аніонами* (рис.9.4).



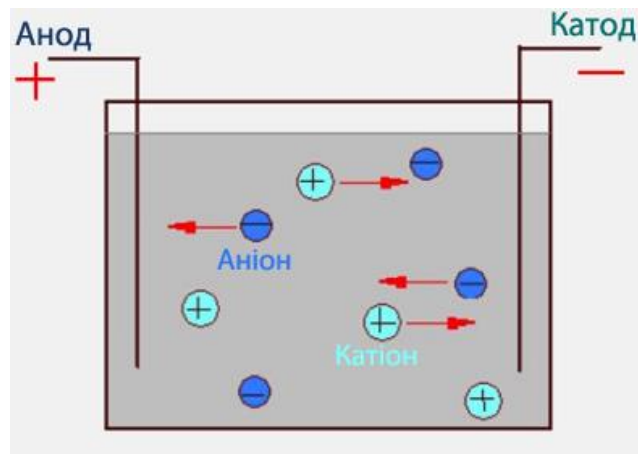


Рисунок 9.4 – Напрямок руху позитивно і негативно заряджених іонів в електричному полі

- Електролітична йонізація є оборотним процесом, тобто одночасно з розпадом молекул на йони відбувається зворотний процес – сполучення йонів у молекули – асоціація, або *рекомбінація*.
- Електрична провідність і колігативні властивості розчинів електролітів пропорційні загальній концентрації молекул та йонів. Щоб урахувати збільшення кількості частинок (відносно недисоційованого стану) при обчисленні відповідних величин застосовують *ізотонічний коефіцієнт i*. Тому закони, що описують колігативні властивості, для розчинів електролітів набувають вигляду:

$$I \text{ закон Рауля: } \Delta P = i P_0 \chi_{\text{розч.реч}};$$

$$II \text{ закон Рауля: } \Delta t_{\text{кип}} = i K_E C_m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = i K_K C_m;$$

$$\text{закон Вант-Гоффа: } \pi_{\text{осм}} = i R T C_M.$$

- Кількісними характеристиками процесу дисоціації є ступінь і константа дисоціації.

### 9.2.1 СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Різні речовини дисоціюють неоднаково, але і одна і та сама сполука може піддаватися дисоціації по-різному залежно від умов. Для оцінювання та порівняння міри розкладу речовин на йони користуються величиною ступеня дисоціації.

**Ступінь дисоціації  $\alpha$**  – це відношення концентрації електроліту, що розпався на йони, до його загальної концентрації у розчині

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{заг}}}, \quad (9.1)$$

де  $C_{\text{дис}}$  і  $C_{\text{заг}}$  – відповідно молярна концентрація продисоційованого електроліту і загальна концентрація, моль/л. Зважаючи на те, що молярна концентрація визначається відношенням кількості речовини  $\nu$  до об'єму розчину ( $C = \nu/V$ ), то за умов постійного об'єму рівняння (9.1) набуває вигляду:

$$\alpha = \frac{\nu_{\text{дис}}}{\nu_{\text{заг}}}, \quad (9.1a)$$

Ступінь дисоціації виражається у частках одиниці або у відсотках.

Ступінь дисоціації пов'язаний з ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа залежністю

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

де  $n$  – загальна кількість йонів, що утворюється при дисоціації електроліта, наприклад, для солі  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$   $n = 2 + 3 = 5$ .

Оскільки здатність речовин до дисоціації залежить від багатьох умов, то і ступінь дисоціації є функцією багатьох перемінних, тому на величину  $\alpha$  впливають різні чинники.

### Чинники, що впливають на ступінь дисоціації $\alpha$

**1. Природа речовин.** Залежно від здатності електроліту до дисоціації  $i$ , як наслідок, від величини ступеню дисоціації в розведених розчинах, всі електроліти поділяють на окремі групи: сильні, середньої сили і слабкі (рис. 9.5).



Рисунок 9.5 – Залежність сили електроліту від природи речовин

**Сильні електроліти** – це ті, для яких ступінь дисоціації у розведених розчинах має достатньо високі значення ( $\alpha > 0,3$  або  $\alpha > 30\%$ ), що пояснюється майже повною дисоціацією (рис.9.5). З цієї причини в рівняннях реакції дисоціації сильних електролітів замість знака оборотності ( $\rightleftharpoons$ ) ставлять стрілку ( $\rightarrow$ ), наприклад:  $\text{HI} \rightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$ . До сильних електролітів належать: більшість солей; сильні кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  тощо); гідроксиди лужних ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ) і лужноземельних металів ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ); деякі комплексні основи, наприклад,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ . Крім того, сильними електролітами є також розчини над осадами малорозчинних солей з йонною кристалічною ґраткою (рис. 9.5, зліва). Незважаючи на погану розчинність таких солей, їх кристалічні ґратки під дією диполей води піддаються частковому руйнуванню, внаслідок чого у розчині з'являється невелика кількість йонів, які зумовлюють електричну провідність розчинів і, отже, належність цих солей до групи сильних електролітів. Однак при оцінюванні сили конкретного електроліту завжди слід пам'ятати, що його здатність розпадатися на йони реалізується виключно в розчинах чи розплавах, а у твердому стані електрична провідність відсутня (рис. 9.6 г) і процес дисоціації не відбувається.

**Електроліти середньої сили**, для яких у розведених розчинах величина ступеня дисоціації коливається у межах  $0,02 < \alpha < 0,3$  (або  $2\% < \alpha < 30\%$ ). Представниками цієї групи електролітів є: сульфітна  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ортофосфатна  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , арсенатна  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , мурашина  $\text{HCOOH}$  кислоти, деякі солі та основи, наприклад, гідроксид  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який в дуже розведених розчинах поводить себе як сильний електроліт, а при збільшенні концентрації – як електроліт середньої сили.

**Слабкі електроліти**, які навіть у розведених розчинах дисоціюють частково і мають невисокі значення ступеня дисоціації ( $\alpha < 0,02$  або  $\alpha < 2\%$ ). До них належать більшість органічних кислот і основ, слабкі неорганічні кислоти ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}$ ); основа  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (або  $\text{NH}_4\text{OH}$ ); деякі солі, особливо галогеніди, наприклад,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , а також значна кількість комплексних йонів ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  та інші).

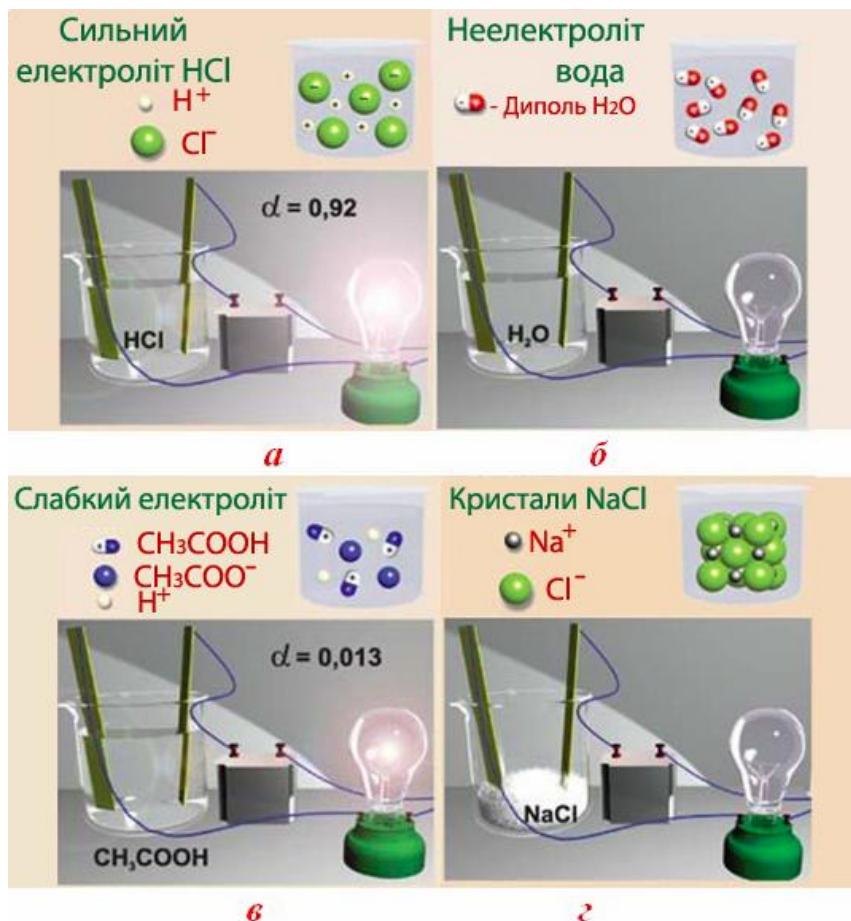
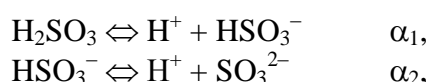


Рисунок 9.6 – Сильні та слабкі електроліти

Іноді поділення електролітів залежно від їх здатності до дисоціації (у розчинах концентрації 0,01–0,1н) поділяють тільки на дві групи: сильні і слабкі.

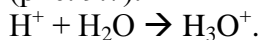
**2. Будова молекул речовин.** Вплив молекулярної структури на силу електроліта наочно видно на прикладі однотипних молекул кислот  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ . За умов однакових концентрацій і температур  $\alpha$  зростає майже вдвічі при збільшенні довжини і зниженні енергії зв'язку, тобто при переході від  $\text{HF}$  до  $\text{HI}$ .

Для молекул більш складної будови, здатних дисоціювати на декілька йонів, процес протікає ступінчасто, тому ступенів дисоціації може бути декілька. Наприклад, для сульфітної кислоти



причому  $\alpha_1 \gg \alpha_2$ , тому що відірвати йон  $\text{H}^+$  від нейтральної молекули  $\text{H}_2\text{SO}_3$  набагато легше, ніж від негативно зарядженого гідросульфит-аніона  $\text{HSO}_3^-$ . Однак поведінка будь-якої кислоти характеризується концентрацією йонів  $\text{H}^+$ , тому якщо віднести загальну кількість йонів  $\text{H}^+$  до кількості молекул  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (яка була до початку дисоціації кислоти), можна одержати середнє значення  $\alpha$ .

**3. Природа розчинника:** чим вища його діелектрична стала  $\epsilon$ , тим більше значення  $\alpha$ . Необхідно зауважити, що природа розчинника впливає і на утворення сольватів йонів: більш полярні молекули розчинника легше утворюють сольвати. Деякі йони навіть спроможні утворювати як би постійні сполуки з розчинником. Так, йон Гідрогену у воді ізольовано існувати не може і приєднується до молекули води, перетворюючись на йон гідроксонію (рис. 9.7):



Але у рівняннях реакції для спрощення записують звичайно тільки формулу  $\text{H}^+$ , маючи на увазі йон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

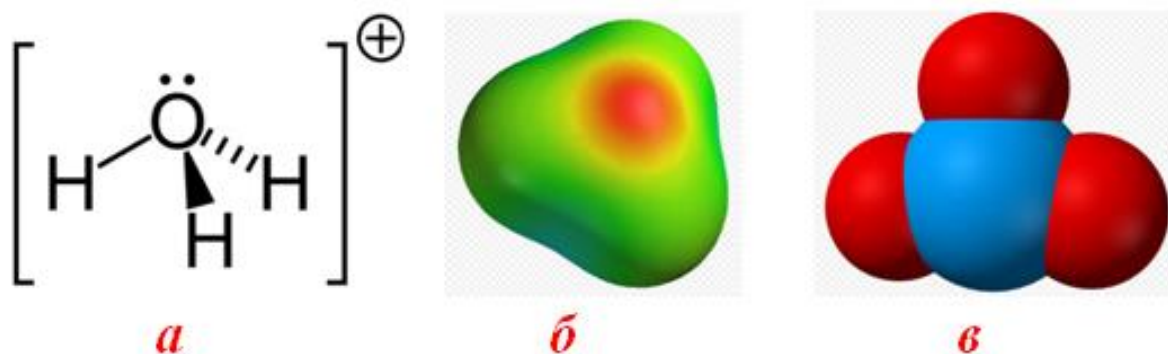


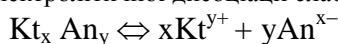
Рисунок 9.7 – Йон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ : а) просторова формула, в якій пунктиром показаний донорно-акцепторний зв'язок між йоном  $\text{H}^+$  і атомом Оксигену молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ; б) модель, що зображує локалізацію підвищеної електронної густини (у центрі йона  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) і дефіциту негативного заряду (на периферії); в) кулькова модель

**4. Температура.** Ця залежність завжди однозначна: згідно з принципом Ле Шательє ступінь дисоціації підвищується при нагріванні, оскільки розпадмолекул на йони відбувається з поглинанням енергії.

**5. Концентрації розчину:** у міру розведення розчину ступінь дисоціації зростає. Більш докладніше цю залежність ми розглянемо пізніше.

### 9.2.2 КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ

Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підкоряється закону діючих мас. Тому для загальної реакції електролітичної дисоціації слабого електроліту



константа рівноваги матиме вигляд:

$$K = \frac{[\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y}{[\text{Kt}_x\text{An}_y]}, \quad (9.2)$$

де  $[\text{Kt}^{y+}]$  і  $[\text{An}^{x-}]$  – молярні концентрації відповідно катіонів і аніонів, а  $[\text{Kt}_x\text{An}_y]$  – молярна концентрація недисоційованих молекул. Нагадаємо, що за допомогою квадратних дужок позначають молярну концентрацію речовини у рівноважному стані.

*Константа рівноваги  $K$  слабого електроліту називається константою дисоціації  $K_{\text{дис}}$  і характеризує здатність речовини розпадатися у розчині на йони.*

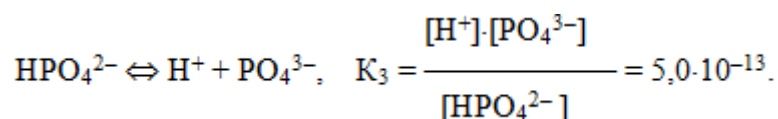
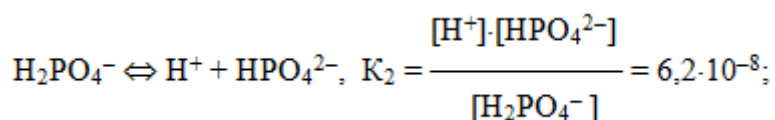
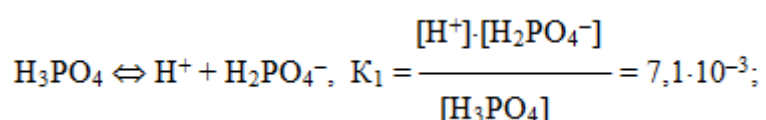
Чим менше значення  $K_{\text{дис}}$ , тим слабкішим є електроліт, і навпаки, велике значення  $K_{\text{дис}}$  свідчить про його високу здатність до дисоціації.

Важливішою ознакою константи дисоціації є те, що вона не залежить від концентрації розчину, а залежить лише від природи розчиненої речовини і розчинника та від температури. Значення констант дисоціації наводяться у спеціальних довідниках (табл. 9.1).

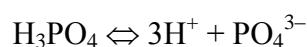
Таблиця 9.1 – Константи дисоціації електролітів у водних розчинах

Формула сполуки	Константа дисоціації	Формула сполуки	Константа дисоціації
HNO <sub>2</sub>	K=4,8·10 <sup>-4</sup>	HNO <sub>3</sub>	K=43,6
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> =4,4·10 <sup>-7</sup> K <sub>2</sub> =4,7·10 <sup>-11</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> =2,2·10 <sup>-10</sup> K <sub>2</sub> =1,6·10 <sup>-12</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>1</sub> =10 <sup>3</sup> K <sub>2</sub> =1,2·10 <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> =1,6·10 <sup>-2</sup> K <sub>2</sub> =6,3·10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> S	K <sub>1</sub> =6·10 <sup>-8</sup> K <sub>2</sub> =1·10 <sup>-14</sup>	H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>1</sub> =1·10 <sup>-4</sup> K <sub>2</sub> =1·10 <sup>-9</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>1</sub> =7,5·10 <sup>-3</sup> K <sub>2</sub> =6,3·10 <sup>-8</sup> K <sub>3</sub> =3,2·10 <sup>-12</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> =5,3·10 <sup>-10</sup> K <sub>2</sub> =1,8·10 <sup>-13</sup> K <sub>3</sub> =1,6·10 <sup>-14</sup>
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> =3,5·10 <sup>-3</sup> K <sub>2</sub> =5·10 <sup>-8</sup>	H <sub>2</sub> Se	K <sub>1</sub> =1,7·10 <sup>-4</sup> K <sub>2</sub> =1·10 <sup>-11</sup>
H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> =3·10 <sup>-3</sup> K <sub>2</sub> =2·10 <sup>-8</sup>	H <sub>2</sub> Te	K <sub>1</sub> =1·10 <sup>-3</sup> K <sub>2</sub> =1·10 <sup>-11</sup>
HCN	K=7,9·10 <sup>-10</sup>	HI	K=1·10 <sup>11</sup>
HBr	K=1·10 <sup>9</sup>	HBrO	K=2,1·10 <sup>-9</sup>
HF	K=6,6·10 <sup>-4</sup>	HCl	K=1·10
HClO	K=5·10 <sup>-8</sup>	HClO <sub>4</sub>	K <sub>1</sub> =10 <sup>8</sup>
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> =3,16·10 <sup>-7</sup>	HMnO <sub>4</sub>	K=2·10 <sup>2</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	K=1,8·10 <sup>-5</sup>	HCOOH	K=1,8·10 <sup>-4</sup>
Al(OH) <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> =1,4·10 <sup>-11</sup>	Cd(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> =5·10 <sup>-3</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> =1,35·10 <sup>-12</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> =5·10 <sup>-4</sup>
Cu(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> =3,4·10 <sup>-7</sup>	NH <sub>4</sub> OH	K=1,8·10 <sup>-5</sup>
NaOH	K=5,9	Ga(OH) <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> =4·10 <sup>-12</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> =1,02·10 <sup>-10</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> =4·10 <sup>-5</sup>

Для електролітів, що дисоціюють ступінчасто, кожній стадії дисоціації відповідає своє значення константи дисоціації. Наприклад, для ортофосфорної кислоти:



Для загального процесу:



сумарна константа дисоціації

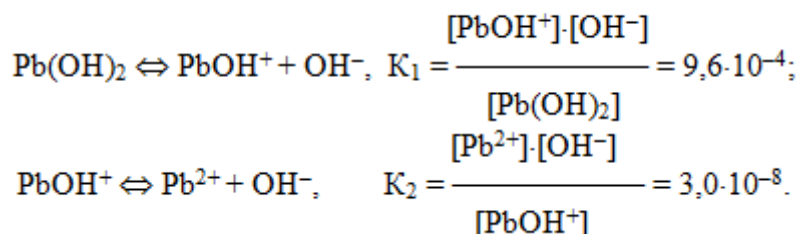
$$K_{\text{зар}} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 2,2 \cdot 10^{-22}$$



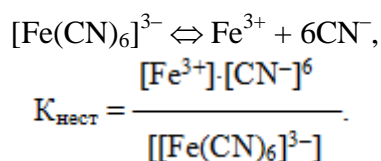
дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

$$K_{\text{заг}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13} = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

При цьому  $K_1 > K_2 > K_3$ , оскільки відщеплення йона  $H^+$  від нейтральної молекули відбувається значно легше, ніж від однозарядного негативного аніона  $H_2PO_4^-$ , тим більше, від двохзарядного негативного аніона  $HPO_4^{2-}$ . З цього випливає, що  $H_3PO_4$  є значно сильнішою кислотою, ніж  $H_2PO_4^-$ , а  $H_2PO_4^-$ , у свою чергу, – ніж  $HPO_4^{2-}$ . Багатокислотні гідроксиди теж дисоціюють ступінчасто, наприклад:



Комплексні йони також піддаються ступінчастій дисоціації, однак частіше розглядають не постадійний, а сумарний процес і тому користуються загальним рівнянням дисоціації. Так, для комплексного йона  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , який є дуже слабким електролітом, сумарне рівняння дисоціації і загальна константа дисоціації мають вигляд:



Константа дисоціації комплексного йона називається **константою нестійкості**  $K_{\text{нест}}$ .

Іноді зручніше замість  $K_{\text{дис}}$  користуватися десятковим логарифмом, взятим з протилежним знаком, який позначається  $pK_{\text{дис}}$ :

$$pK_{\text{дис}} = -\lg K_{\text{дис}}.$$

Наприклад, для оцтової кислоти  $CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$  константа дисоціації дорівнює  $K_{\text{дис}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$ , а  $pK_{\text{дис}} = -\lg(1,78 \cdot 10^{-5}) = 4,74$ .

### 9.2.3 ЗАКОН РОЗВЕДЕННЯ ОСТВАЛЬДА

Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює *закон розведення Оствальда*. Для його виведення запишемо рівняння електролітичної дисоціації слабого бінарного електроліту  $KtAn$ , у якому символом  $Kt$  позначений катіон, а  $An$  – аніон:



Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через  $C$  (моль/л), тоді концентрація тієї частини електроліту, яка піддалася дисоціації, з урахуванням ступеня дисоціації дорівнює  $\alpha C$ . Як видно з рівняння реакції, утворюються однакові кількості йонів обох знаків, причому, їх концентрації дорівнюють концентрації продисоційованої частини електроліту:

$$[Kt^+] = [An^-] = \alpha C,$$

а концентрація недисоційованих молекул:

$$[\text{KtAn}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Підставляючи значення концентрацій у вираз константи дисоціації, одержимо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Kt}^+][\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]} = \frac{\alpha C - \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}. \quad (9.3)$$

Рівняння (9.3) є математичним виразом закону розведення Оствальда.

У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ( $\alpha \rightarrow 0$ ), яким можна знехтувати, тоді знаменник у рівнянні (9.3) прирівнюється до одиниці ( $1 - \alpha \sim 1$ ), а закон розведення набирає вигляду:

$$K = \alpha^2 C, \quad (9.4)$$

звідки ступінь дисоціації

$$\alpha = \sqrt{K/C}. \quad (9.5)$$

Рівняння (9.5) дає можливість сформулювати закон розведення Оствальда:

*у міру розведення розчину (тобто зменшення концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується.*

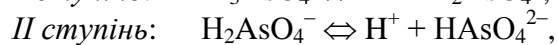
#### **9.2.4 ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ З ПОЗИЦІЙ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ**

Кожний клас сполук має власні загальні властивості, зумовлені наявністю деякої спільної ознаки. Для кислот цією ознакою є йони Гідрогену, які входять до їх складу.

**Кислотами** називаються електроліти, що при дисоціації у якості позитивно зарядженого йона утворюють виключно катіони Гідрогену  $\text{H}^+$ .

Кількість йонів Гідрогену, що утворюються при дисоціації однієї молекули, визначає **основність** кислот. Так,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – одноосновні кислоти,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – двоосновні,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – триосновні. Кислоти з більшою основністю зустрічаються рідко.

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, наприклад, арсенатна кислота:



В розглянутому прикладі не тільки молекула  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  є кислотою, але й утворені внаслідок її дисоціації аніони  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  і  $\text{HAsO}_4^{2-}$  теж можна віднести до кислот, оскільки при їх дисоціації теж вивільняються йони  $\text{H}^+$ , що є головною ознакою класу кислот.

З позицій теорії електролітичної дисоціації кислотою вважається не тільки нейтральна молекула кислоти, але й негативно заряджені аніони, які спроможні дисоціювати з утворенням катіона  $\text{H}^+$ .

У сильних кислот, які піддаються повній дисоціації, кислотні властивості виявляються більшою мірою, у слабких – меншою. Силу кислоти можна визначити за її константою дисоціації: якщо  $K_{\text{дис}} > 10^{-2}$ , кислоту відносять до сильних, якщо  $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$  – до слабких. Ті кислоти, константи дисоціації яких лежать у межах  $10^{-2} - 10^{-4}$ , називають кислотами середньої сили.



Завдяки наявності йонів  $H^+$  (точніше, гідратованих йонів у вигляді катіона гідроксонію  $H_3O^+$ ), у водних розчинах усі кислоти тою чи іншою мірою виявляють спільні властивості:

здатність реагувати з основами, тобто вступати у *реакції нейтралізації*, сутність яких виражається скороченою схемою:  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ;

взаємодія з металами, розташованими в електрохімічному ряді напруг до водню, внаслідок чого внаслідок реакції виділяється водень  $H_2$ ;

кислий смак;

змінення забарвлення індикатору (рис. 9.8), наприклад, забарвлення нейтрального лакмусу у червоний колір.



Рисунок 9.8 – Змінення забарвлення деяких індикаторів у розчинах кислот і лугів

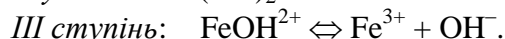
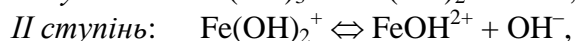
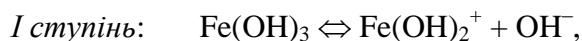
**Основи** – це електроліти, що при дисоціації у якості негативно заряджених йонів утворюють виключно гідроксид-аніони.

Сила основ також характеризується величиною константи дисоціації: чим вище значення  $K_{дис}$ , тим основа сильніша.

Розчинні у воді основи називаються **лугами**. До них належать гідроксиди лужних (Li, Na, K, Rb, Cs) і лужноземельних металів (Ca, Sr, Ba), а також хоч і слабка, але розчинна основа  $NH_4OH$ .

Кількість гідроксильних груп, що входять до складу основи, визначає її **кислотність**. Так,  $KOH$  – однокислотна основа,  $Fe(OH)_2$  – двохкислотна.

Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:



Гідроксильні групи надають основам певні спільні властивості:

здатність взаємодіяти з кислотами (реакція нейтралізації);

відчуття милкості під час дотику;

змінення забарвлення індикатору, наприклад, нейтрального лакмусу (рис. 9.8) – у синій колір, фенолфталеїну – у малиновий.

Особливе місце посідають *амфотерні гідроксиди* (або *амфоліти*) (рис.9.9).

**Амфотерні гідроксиди (амфоліти)** – це слабкі електроліти, здатні залежно від умов виявляти властивості кислот або основ, тобто дисоціювати з утворенням катіонів  $H^+$  чи аніонів  $OH^-$ :

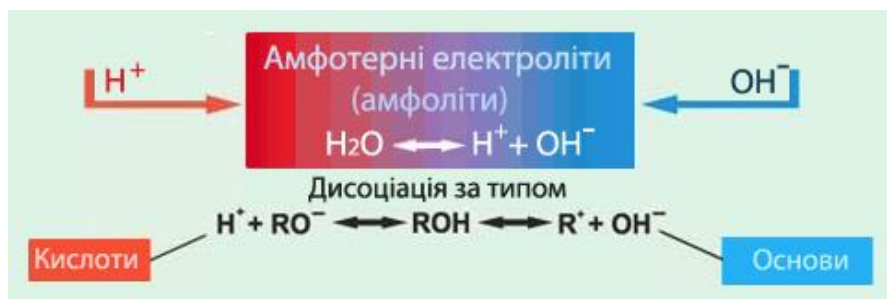
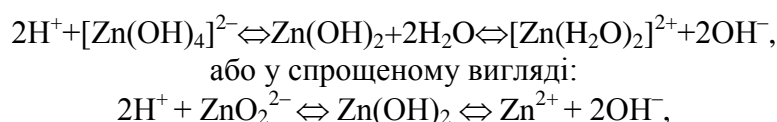


Рисунок 9.9 – Амфотерні основи

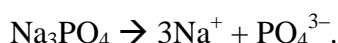
Наприклад, у випадку амфотерного цинк гідроксиду дисоціація у водних розчинах може відбуватися по типу кислоти з утворенням гідросокомплексів чи по типу основи з утворенням аквакомплексів:



Отже, у розчині амфотерного електроліту встановлюється складна рівновага, в якій беруть участь продукти дисоціації як по типу кислоти, так і по типу основи.

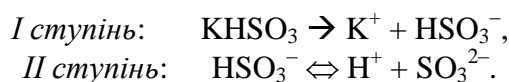
**Солі** – це електроліти, при дисоціації яких утворюються катіони металів (або катіон амонію  $NH_4^+$ ) і аніони кислотних залишків.

Проте, треба мати на увазі, що це визначення стосується тільки *середніх солей*, наприклад:



Необхідно пам'ятати, що в рівняннях електролітичної дисоціації середніх солей, більшість яких належить до сильних електролітів і піддається повній дисоціації, замість знака оборотності ( $\rightleftharpoons$ ) записують стрілку ( $\rightarrow$ ).

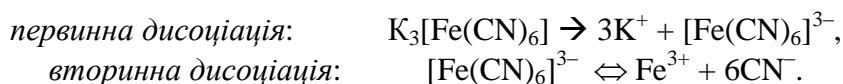
При ступінчастій дисоціації *кислих солей* (які є продуктами неповного заміщення йонів  $H^+$  у багатоосновній кислоті на метал), утворюються, крім катіонів металу, і йони Гідрогену:



**Основні солі** (продукт неповного заміщення груп  $OH^-$  у багатокислотній основі на кислотний залишок) теж дисоціюють ступінчасто і утворюють не тільки аніони кислотних залишків, але й гідроксид-аніони:

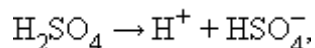


При дисоціації *комплексних солей* утворюється комплексний йон (первинна дисоціація), який у свою чергу в дуже незначній мірі піддається вторинній дисоціації:



### 9.3 ТЕОРІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Принципова відмінність сильних електролітів від слабких полягає в тому, що рівновага дисоціації сильних електролітів повністю зміщена вправо:



тому константа рівноваги (дисоціації) є величиною невизначеною.

*Сучасна теорія сильних електролітів, найбільший внесок в розробку якої вніс П.Дебай, враховує електростатичну взаємодію між йонами. Головні ідеї цієї теорії можна звести до декількох основних положень.*

**1.** Сильні електроліти у розведених розчинах ( $C < 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) піддаються повному необоротному процесу дисоціації, тому *не підкоряються закону діючих мас і закону розведення Оствальда*. Оскільки дисоціація відбувається повністю, то можна б було очікувати, що ступінь дисоціації дорівнюватиме одиниці  $\alpha = 1$ . Проте при вивченні властивостей розчинів сильних електролітів значення  $\alpha$  виявляється меншим.

*Величина ступеня дисоціації сильних електролітів, встановлена експериментально, називається **позірним ступенем дисоціації**.*

**2.** Відхилення у значенні ступеня дисоціації від одиниці ( $\alpha < 1$ ) описується моделлю йонних атмосфер. Суть її полягає в тому, що незважаючи на наявність навколо кожного йона сольватної (гідратної) оболонки, утвореної молекулами розчинника, сили електростатичної взаємодії між йонами примушують їх координуватися певним чином. Внаслідок цього навколо кожного йона виникає своєрідна йонна атмосфера, яка складається з молекул розчинника та йонів протилежного знака. Сумарний заряд йонної атмосфери дорівнює за абсолютною величиною заряду центрального йона, але протилежний йому за знаком. Тому можна навести таке спрощене визначення:

***Йонна атмосфера** – це шар протилежно заряджених йонів, що оточують даний йон та прагнуть наблизитися до нього внаслідок електростатичного притягання.*

Щільність йонної атмосфери з підвищенням концентрації електроліту зростає, а її середній радіус – зменшується, а це ще сильніше підвищує енергію взаємодії протилежних за знаком йонів. Під час теплового руху йонна атмосфера гальмує переміщення центрального йона, але сама при цьому стає вкрай рухливою: в ній постійно відбувається обмін йонами і молекулами розчинника. Її вплив особливо помітний при накладанні різниці потенціалів на розчин електроліту, оскільки напрямок руху йонної атмосфери протилежний напрямку переміщення центрального йона. При переміщенні йона в електричному полі йонна атмосфера деформується: попереду вона згущується, а позаду розріджується. Така асиметрія йонної атмосфери виявляє тим сильнішу гальмуючу дію, чим вище концентрація електроліту і чим більший заряд йонів.

3. Електростатична взаємодія йонів протилежного знаку відбувається з урахуванням впливу йонної атмосфери. Внаслідок дії сил міжйонної взаємодії електроліт поводить себе так, начебто його концентрація менша за реальну. Тому поняття *концентрація* стає неоднозначним і замінюється поняттям *активної концентрації*, або *активності*.

*Активність  $a$  – це ефективна концентрація, відповідно до якої електроліт виявляє себе в дії.*

*Під активністю розуміють величину, при підстановці якої у термодинамічні рівняння обчислені значення збігаються з експериментально визначеними.*

Активність, як і молярна концентрація, має розмірність [моль/л] і пов'язана з нею залежністю:

$$a = fC,$$

де  $f$  – коефіцієнт активності, безрозмірна величина, на яку необхідно помножити концентрацію, щоб дістати значення активності. Коефіцієнт активності формально урахує всі види взаємодії між частинками, які призводять до відхилення від властивостей ідеального розчину. Тому коефіцієнт активності визначається експериментально.

Якщо  $f < 1$ , йони у розчині перебувають під взаємним впливом і тоді  $a < C$ , а якщо  $f \sim 1$ , то взаємодія між йонами практично відсутня і  $a \sim C$ .

У дослідженнях і розрахунках, які не вимагають високої точності, можна застосовувати для обчислень замість  $f$  уявний ступінь дисоціації  $\alpha$

$$a = fC \sim \alpha C.$$

Коефіцієнт активності зростає з підвищенням температури та зі зниженням концентрації розчину. Крім того, його значення залежить від природи електроліту та йонної сили розчину.

*Йонна сила розчину  $\mu$  – це величина, що визначається напівсумою добутку концентрацій всіх йонів у розчині на квадрат заряду кожного йона:*

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + \dots + C_n \cdot z_n^2).$$

Зокрема, для розведених водних розчинів сильних електролітів при  $C < 0,01$  моль/л коефіцієнт активності пов'язаний з йонною силою залежністю

$$\lg f = -0,5117 z_1 \cdot z_2 \sqrt{\mu}.$$

При більш високій концентрації зв'язок між  $f$  і  $\mu$  визначається *рівнянням Дебая-Хюккеля*:

$$\lg f = -\frac{0,5117 z_1 \cdot z_2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Теорія сильних електролітів задовільно пояснює поведінку розведених розчинів, однак не може описати концентровані розчини. Іншою її вадою є те, що вона не враховує хімічні процеси, що відбуваються у розчинах сильних електролітів, зокрема явище сольватації і можливої зміни при цьому активності розчинника, який є компонентом розчину.

## 9.4 РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Завдяки наявності йонів рівновага у розчинах електролітів суттєво відрізняється від рівноваги оборотних реакцій у розчинах неелектролітів. Взаємодія йонів між собою і з недисоційованими молекулами, а також з полярним розчинником може приводити до змінення ступеня дисоціації та розчинності речовини.

Обов'язковою умовою перебігу реакцій між електролітами є видалення із розчину тих чи інших йонів, тобто

*реакції у розчинах електролітів завжди напрямлені у бік утворення найменш дисоційованих або найменш розчинних речовин.*

### 9.4.1 ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Якщо у розчин слабого електроліту ввести інший електроліт, який має з першим загальний йон, то ступінь дисоціації слабого електроліту стає ще меншим, оскільки рівновага зміщується у бік зворотної реакції згідно з принципом Ле - Шательє.

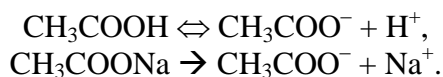
*Введення одноіменних йонів у розчин слабого електроліту зменшує його ступінь дисоціації.*

Це явище використовується при одержанні *буферних розчинів* (від англ. *buff* – пом'якшувати удар), в яких зберігається постійна концентрація йонів  $H^+$  навіть при додаванні до них невеликих кількостей кислот або лугів.

*Буферними називаються розчини з певною стійкою концентрацією йонів  $H^+$ , яка практично не змінюється при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот, лугів або при розведенні чи концентруванні.*

Буферні розчини поділяються на кислотні та основні.

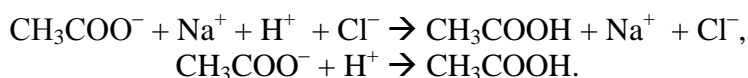
**1. Кислотний буферний розчин** – це суміш слабкої кислоти і соли, утвореної цією кислотою, наприклад, ацетатний буфер (суміш  $CH_3COOH$  і  $CH_3COONa$ ), у розчині якого кислота піддається лише частковій дисоціації, а сіль дисоціює повністю:



При додаванні до такого буферу сильної кислоти, наприклад,  $HCl$ , відбувається її взаємодія з сіллю буферу:

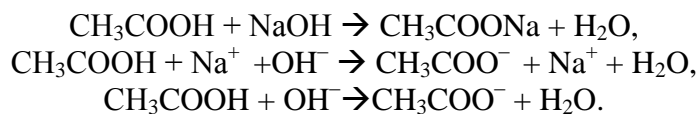


або в йонному вигляді



У результат сильна кислота  $HCl$  замінюється еквівалентною кількістю слабкої кислоти  $CH_3COOH$ , тому концентрація йонів  $H^+$  майже не збільшується і рН практично не змінюється.

При додаванні до ацетатної буферної суміші невеликої кількості лугу відбувається його взаємодія зі слабкою кислотою буферу, яка зв'язує йони  $\text{OH}^-$  в малодисоційовану сполуку:



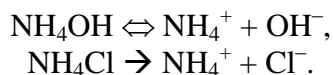
При цьому сильна основа  $\text{NaOH}$  замінюється еквівалентною кількістю солі  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , тому значного зменшення концентрації йонів  $\text{H}^+$  не спостерігається.

Значення рН кислотного буферу обчислюється за формулою:

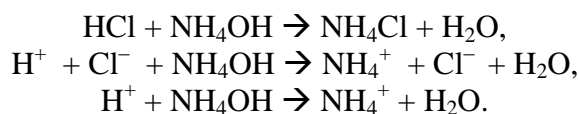
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл}}}, \quad (9.6)$$

де  $\text{pK}_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{дис.кисл}}$ ,  $C_{\text{соли}}$  і  $C_{\text{кисл}}$  – відповідно молярні концентрації солі та кислоти.

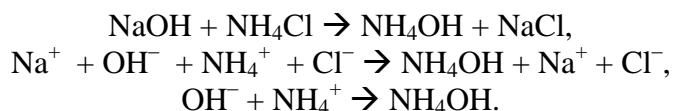
**2. Основний буферний розчин** – це суміш слабкої основи та її солі, утвореної сильною кислотою, наприклад, амоніачний буфер  $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , в якому дисоціація слабкої основи відбувається частково, а дисоціація солі – повністю:



При додаванні до амоніачного буферу невеликої кількості сильної кислоти ( $\text{HCl}$ ) відбувається її взаємодія з основою буферу, внаслідок чого утворюється сіль, а рН розчину майже не змінюється:



При додаванні лугу ( $\text{NaOH}$ ) в реакцію, навпаки, вступає сіль буферу:



Значення рН для цього типу буферів розраховують за рівнянням:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{осн}}}, \quad (9.7)$$

де  $\text{pK}_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{дис.осн}}$ ,  $C_{\text{соли}}$  і  $C_{\text{осн}}$  – відповідно молярні концентрації солі та основи.

Важливою характеристикою буферних розчинів є їх **буферна ємність** – кількість еквівалентів сильної кислоти чи лугу, яку необхідно додати до 1л буферного розчину, щоб змінити його рН на одну одиницю.

Буферна ємність визначається відносно кислоти чи лугу за рівняннями:

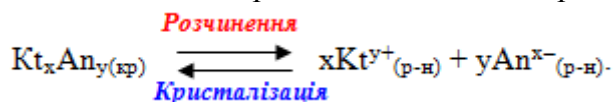
$$V_{\text{кисл}} = \frac{C_{\text{сильн.кисл}} \cdot V_{\text{кисл}}}{\text{pH} \cdot V_{\text{буф.розчину}}}, \quad V_{\text{лугу}} = \frac{C_{\text{лугу}} \cdot V_{\text{лугу}}}{\text{pH} \cdot V_{\text{буф.розчину}}},$$

де  $C_{\text{сильн.кислоти}}$  і  $C_{\text{лугу}}$  – еквівалентні (нормальні) концентрації,  $pH$  – зміщення  $pH$  буферного розчину.

Буферні розчини відіграють важливу роль у природі та техніці. Наприклад, завдяки дії певних буферів у всіх фізіологічних системах організму людини  $pH$  змінюється неістотно, мало змінюється  $pH$  морської води ( $pH=8$ ). При проведенні багатьох технологічних процесів  $pH$  середовища підтримують постійним за допомогою відповідних буферів.

#### 9.4.2 ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

Речовини з обмеженою розчинністю схильні до утворення систем, в яких осад малорозчинної сполуки перебуває у стані рівноваги з її насиченим розчином. Завдяки динамічному характеру рівноваги швидкість розчинення осаду дорівнює швидкості зворотнього процесу – кристалізації осаду з насиченого розчину. Наприклад, якщо помістити у воду осад малорозчинного електроліту  $Kt_xAn_{y(кр)}$ , відбувається його часткове розчинення і у розчин переходить невелика кількість катіонів ( $Kt^{y+}_{(p-n)}$ ) і аніонів ( $An^{x-}_{(p-n)}$ ). Після досягнення насичення розчину, починається зворотній перехід йонів з насиченого розчину в осад. У якийсь момент встановлюється динамічна рівновага між обома процесами:



Для загального випадку константа рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{[Kt^{y+}]^x \cdot [An^{x-}]^y}{[Kt_xAn_y]}$$

Однак концентрація твердої речовини вважається постійною ( $[Kt_xAn_y]_{кр} = \text{const}$ ), тому вона вводиться у константу:

$$[Kt^{y+}]^x \cdot [An^{x-}]^y = K \cdot [Kt_xAn_y]$$

Добуток  $K \cdot [Kt_xAn_y]$  називається *добутком розчинності* і позначається  $DP$ :

$$DP_{Kt_xAn_y} = [Kt^{y+}]^x \cdot [An^{x-}]^y$$

*Добуток розчинності – це стала за даної температури величина, що кількісно характеризує здатність малорозчинних електролітів до розчинення і визначається добутком концентрацій йонів, піднесених до відповідних степенів.*

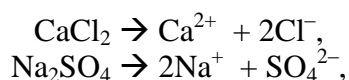
Значення добутків розчинності для різних сполук наводяться у спеціальних довідниках чи обчислюються за розчинністю речовин. І навпаки, виходячи із величини  $DP$ , можна розрахувати розчинність будь-якої малорозчинної солі.

*Чим менша величина добутку розчинності  $DP$  солі, тим гірше ця сіль розчиняється у воді.*

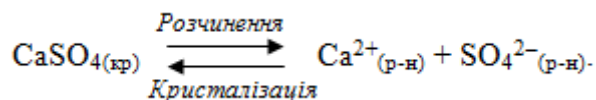
Оскільки  $DP$  солі при певній температурі є сталою величиною, то підвищення концентрації одного із йонів, що міститься у її розчині, призводить до зменшення концентрації іншого йона.

Наприклад, якщо до насиченого розчину малорозчинної солі  $CaSO_4$  долити невелику кількість сильного електроліту, який має спільний йон з  $CaSO_4$  (наприклад,  $CaCl_2$  чи  $Na_2SO_4$ ) і повністю дисоціює на йони





це викличе додаткову кристалізацію  $\text{CaSO}_4$ , тому що згідно з принципом Ле-Шательє при збільшенні концентрації йонів  $\text{Ca}^{2+}$  або  $\text{SO}_4^{2-}$  рівновага зміщується у бік зворотнього процесу:



*Введення одноіменного йона у розчин малорозчинного електроліту зменшує його розчинність.*

### 9.4.3 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Хімічно чиста вода є дуже слабким електролітом, оскільки її дисоціація пригнічується дією водневих зв'язків, завдяки чому окремі молекули  $\text{H}_2\text{O}$  сполучаються в асоціати (рис.9.10).

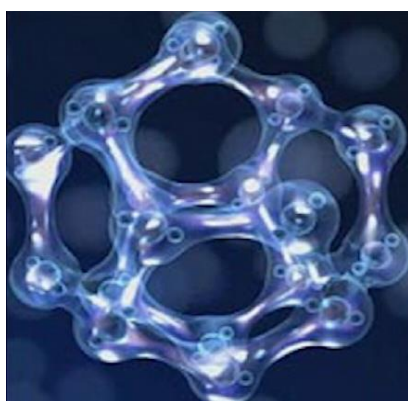
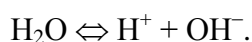
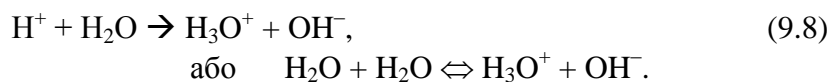


Рисунок 9.10 – Модель асоціатів води

З іншого боку, значна полярність ковалентних зв'язків О–Н деякою мірою спричиняє електролітичну дисоціацію (точніше – йонізацію):



Завдяки малим розмірам та великій поляризувальній здатності йонів  $\text{H}^+$ , вони піддаються миттєвій гідратації з утворенням йонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  (рис. 9.7) за схемою:



Доведено, що гідратація йонів  $\text{H}^+$  – це необоротний процес з константою рівноваги приблизно  $10^{146}$ , тобто йони  $\text{H}^+$  гідратуються практично повністю.

*Реакція, що відповідає рівнянню  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ , називається **автопротолизом води**, під час якого одна молекула води відщеплює йон  $\text{H}^+$  (протон) і відіграє роль кислоти, а друга, яка приєднує протон з утворенням  $\text{H}_3\text{O}^+$ , – роль основи (рис.9.11).*

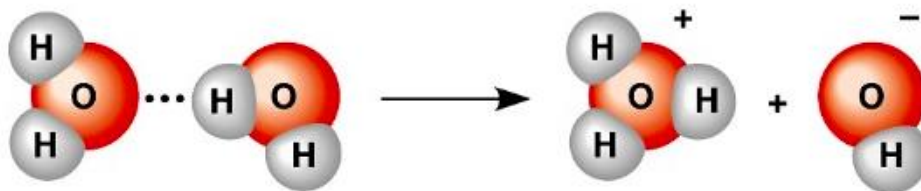


Рисунок 9.11 – Схема автопротолізу води

Однак для зручності при запису дисоціації води користуються скороченим рівнянням:



На основі експериментальних досліджень встановлено, що при температурі 22<sup>0</sup>С ступінь дисоціації води дуже малий:  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}=1,8 \cdot 10^{-9}$ , тобто на йони розпадається тільки одна молекула із приблизно 1800000000 молекул води. Зрозуміло, що вода належить до надзвичайно слабких електролітів і піддається закону діючих мас. Тому для неї можна записати вираз константи дисоціації:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

$$\text{або } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{дис}}[\text{H}_2\text{O}]. \quad (9.10)$$

Невелике значення ступеня дисоціації води ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}=1,8 \cdot 10^{-9}$ ) свідчить про сильне зміщення рівноваги дисоціації вліво, тому концентрацію  $\text{H}_2\text{O}$  при постійній температурі можна вважати постійною. Отже, добуток постійних величин у правій частини рівняння (9.10) – теж величина стала ( $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ ). Тоді сталим є і добуток концентрацій йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  в лівій частині рівняння. Цей добуток ( $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ ) одержав назву **йонного добутку води**:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

де  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  – йонний добуток води, для якого прийняті й інші позначення:  $K_{\text{в}}$ , або  $K_{\text{w}}$ . Константа дисоціації води, визначена експериментально, при 22<sup>0</sup>С дорівнює:  $K_{\text{дис}}=1,8 \cdot 10^{-16}$ , а концентрацію недисоційованих молекул води  $[\text{H}_2\text{O}]$  практично можна вважати рівною її загальній концентрації. З рівняння дисоціації води ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ) видно, що концентрації катіонів Гідрогену і гідроксильних аніонів однакові і в той же час дорівнюють концентрації тієї частини води, яка продисоційювала і яка визначається добутком  $\alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ :  
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha[\text{H}_2\text{O}]$ .

Молярна концентрація води обчислюється відношенням кількості речовини ( $\nu=m/M$ ) до об'єму  $V$ :

$$C_{\text{M}(\text{H}_2\text{O})} = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{\nu(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Беручи до уваги, що 1 л води при 22<sup>0</sup>С має масу приблизно 1000 г, одержимо молярну концентрацію води:

$$[\text{H}_2\text{O}] = m / M \cdot V = 1000 / 18 \cdot 1 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тоді концентрації йонів Гідрогену і гідроксид-йонів складають

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

звідки **йонний добуток води** дорівнює:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad (\text{при } 22^\circ\text{C}).$$

Йонний добуток води є сталою величиною за умов постійної температури. При підвищенні температури  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  збільшується (табл.9.2). Це зумовлено тим, що дисоціація води є ендотермічним процесом, який згідно з принципом Ле–Шательє посилюється із зростанням температури і послаблюється під час охолодження.

Таблиця 9.2 – Залежність йонного добутку води від температури

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	25	40	60	80	100
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$0,69 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$9,55 \cdot 10^{-14}$	$25,1 \cdot 10^{-14}$	$55,0 \cdot 10^{-14}$
$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$	$0,33 \cdot 10^{-7}$	$0,83 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$	$7,41 \cdot 10^{-7}$

Для води і розведених водних розчинів за умов постійної температури добуток концентрацій йонів Гідрогену і гідроксид-йонів є величиною сталою:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (22^\circ\text{C}). \quad (9.11)$$

Таке саме значення  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $22^\circ\text{C}$  мають і розведені водні розчини кислот і основ. Тому, якою б великою не була концентрація йонів  $\text{H}^+$ , концентрація йонів  $\text{OH}^-$  не буде дорівнювати нулю або навпаки. На основі (9.11) це дає змогу обчислити концентрацію  $[\text{H}^+]$  чи  $[\text{OH}^-]$ , якщо одна з цих величин відома:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{і} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}. \quad (9.12)$$

Проте, вести розрахунки концентрацій  $[\text{H}^+]$  і  $[\text{OH}^-]$  через від'ємний ступінь не зовсім зручно, тому за пропозицією Серенсена (1909 р.) використовується інша величина – *водневий показник*, який позначається символом рН.

**Водневий показник рН** – це величина, що характеризує кислотність середовища і дорівнює від'ємному десятковому логарифму концентрації йонів Гідрогену  $[\text{H}^+]$ :

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (9.13)$$

По аналогії з ним було введено і **гідроксильний показник рОН**:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]. \quad (9.14)$$

Логарифмуючи рівняння (9.11:  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ ), одержимо:

$$\lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -14.$$

Якщо перемножити усі члени в останньому рівнянні на  $-1$ , то:

$$-\lg [\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14, \quad (9.15)$$

або з урахуванням (9.13) і (9.14):

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (9.16)$$

Рівняння (9.15) і (9.16) являють собою **логарифмічну форму йонного добутку води**.

Розглянемо можливі межі змінення водневого (pH) і гідроксильного (pOH) показників залежно від реакції середовища у розчині.

У *нейтральному середовищі* концентрації йонів Гідрогену і гідроксил-йонів однакові:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ , тому водневий показник:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} = 7.$$

У *кислому середовищі* концентрація йонів Гідрогену завжди вища, ніж концентрація гідроксильних йонів:  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , тому

$$[\text{H}^+] > 10^{-7}, \text{pH} < 7.$$

У *лужному середовищі*, навпаки, переважає концентрація гідроксильних йонів:  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  і тому

$$[\text{H}^+] < 10^{-7}, \text{pH} > 7.$$

Розчини, значення pH яких змінюється від 0 до 3, вважаються *сильнокислими*, а при pH=4-6 – *слабкокислими*. *Слабколужні* розчини мають pH=8-10, а *сильнолужні* – pH=11-14. Якщо  $[\text{H}^+] > 1$  моль/л, то pH набуває від'ємних значень (рис.9.12). Так, при  $[\text{H}^+] = 2$  моль/л водневий показник  $\text{pH} = -\lg 2 = -0,3$ . Якщо  $[\text{H}^+] < 10^{-14}$  моль/л,  $\text{pH} > 14$ , наприклад, при концентрації йонів Гідрогену  $[\text{H}^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$  моль/л, водневий показник  $\text{pH} = 14,3$ .



Рисунок 9.12 – Зв'язок між кислотністю середовища и величиною pH

Величина pH і в процесах життєдіяльності живих організмів. Всі істоти, що живуть у природних водах чи ґрунтах адаптовані до певного водневого показнику і у випадку його змінення можуть загинути. Більшість живих організмів існують лише у середовищах, близьких до нейтрального. Це пов'язано з тим, що під дією йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  значна кількість білків, до складу яких входять незамінні амінокислоти, змінюють свою конфігурацію і заряд. А в сильнокислому і сильнолужному середовищах руйнується пептидний зв'язок, який сполучає окремі амінокислотні залишки у довгі пептидні ланцюги. Це призводить до хімічних опіків шкіри і руйнуванню шовку і бавовни, які містять білки. Всі живі організми вимушені підтримувати певне значення pH у внутрішньокліткових рідинах. Від величини водневого показника ґрунтового розчину залежить врожайність багатьох культурних рослин. Наприклад, на кислих ґрунтах з pH=5-5,5 не розвиваються проростки ячменю, але добре пророщується картопля.

Точне значення рН розчинів можна розрахувати або експериментально визначити за допомогою спеціальних електрохімічних методів. Однак для наближеного знаходження величини рН користуються *індикаторами* (від лат. слова *indicator* – той, хто вказує).

**Індикатор** – це хімічна сполука, яка дозволяє візуалізувати досягнення системою певного стану з відповідною величиною рН середовища, що виявляється у виникненні помітної ознаки (змінення забарвлення, випадіння осаду, поява люмінесценції тощо).

Існує декілька груп індикаторів, кожна з яких має своє призначення. Так, для визначення рН розчину використовують здебільшого кислотно-основні індикатори – найчастіше це складні органічні кислоти чи основи, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції середовища. Інтервал значень рН (інтервал переходу), в якому спостерігається змінення забарвлення, пов'язаний з константою диссоціації індикатору (рК) співвідношенням  $pH = pK \pm 1$ . Для проведення аналізу індикатор вибирають таким чином, щоб інтервал переходу кольору включав те значення рН, яке розчин має у точці еквівалентності (табл.9.3, рис.9.13).

Таблиця 9.3 – Кислотно-основні індикатори

Назва	Інтервал переходу рН	Окрашівание	
		у кислому середовищі	у лужному середовищі
Фенолфталеїн	8,2-10,0	Безбарвне	Малинове
Метилоранжевий	3,1-4,4	Рожеве	Жовте
Метилоранжевий червоний	4,2-6,3	Червоне	Жовте
Лакмус	6,0-8,0	Червоне	Синє



Рисунок 9.13 – Змінення забарвлення деяких індикаторів залежно від рН середовища

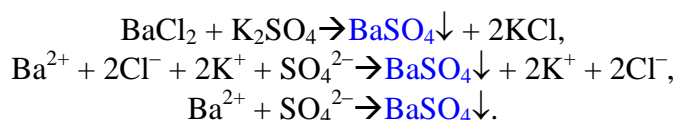
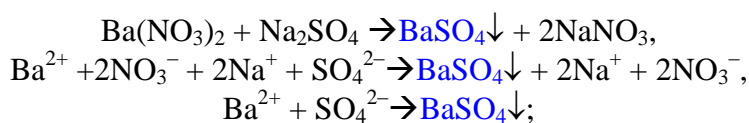
#### 9.4.4 РЕАКЦІЇ У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Згідно з теорією електролітичної дисоціації реакції у розчинах електролітів відбуваються між йонами, причому обов'язковою умовою перебігу таких реакцій є виділення щонайменше одного продукту з реакційного середовища.

*Реакції між йонами у розчинах відбуваються тільки у тому випадку, якщо внаслідок їх взаємодії утворюється осад, летка сполука або слабкий електроліт, що зумовлює зміщення рівноваги у бік прямої реакції.*

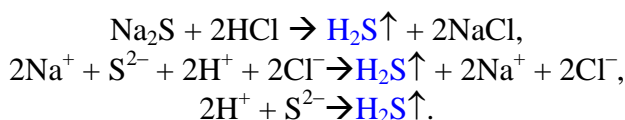
Розглянемо окремі випадку перебігу йонних реакцій.

**1. Утворення осаду** (рис.9.14 а). Якщо до розчину солі Барію додати розчин, що містить сульфат-йони, то випадає осад  $\text{BaSO}_4$ . Ця взаємодія відображається за допомогою молекулярних та йонних рівнянь реакції:



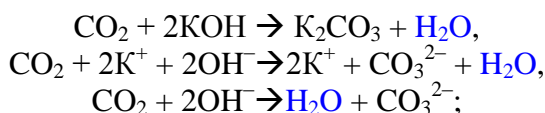
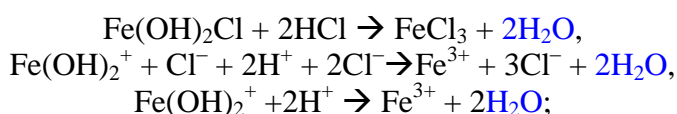
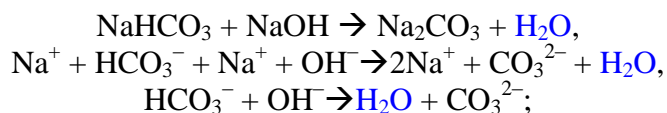
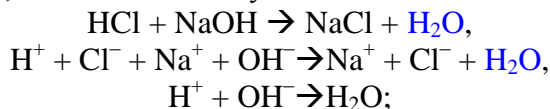
Скорочені йонні рівняння доводять, що фактично реакція відбувається між йонами  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ , тому саме скорочені йонні рівняння виражають сутність хімізму цієї реакції.

**2. Утворення леткої речовини** (рис.9.14 б). Прикладами можуть бути реакції, внаслідок яких виділяються газоподібні речовини:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  тощо.

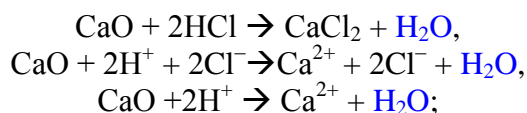


**3. Утворення малодисоційовані сполуки** внаслідок перебігу таких процесів:

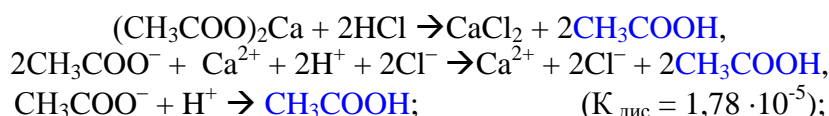
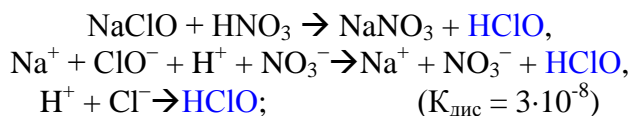
реакцій нейтралізації, в яких утворюється вода (рис.9.14в). Реакції нейтралізації можуть відбуватися при взаємодії кислоти й основи, кислій солі з лугом чи основної солі з кислотою, кислотного оксиду з лугом, основного оксиду з кислотою:



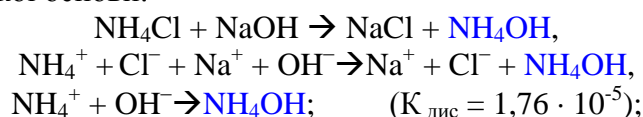




Реакції, в яких утворюється слабка кислота:



реакції утворення слабкої основи:



реакції утворення комплексних йонів:

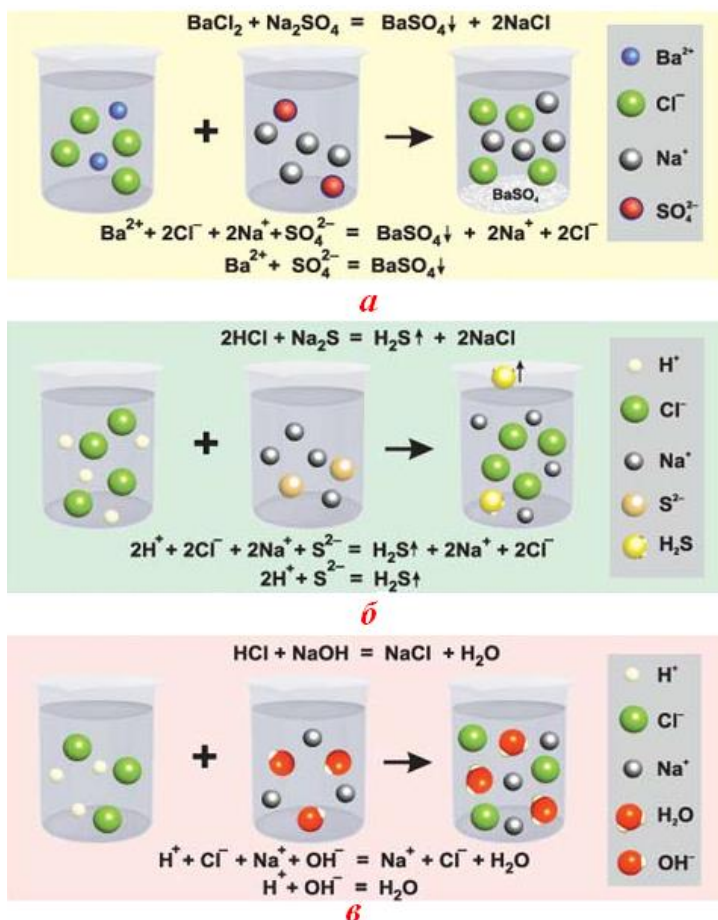
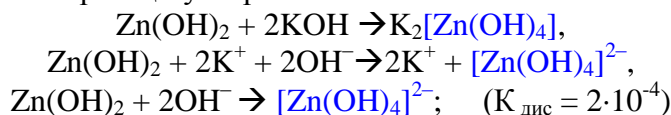


Рисунок 9.14 – Реакції йонного обміну: а) утворення осаду; б) виділення газу; в) утворення малодисоційованої сполуки – слабкого електроліту  $\text{H}_2\text{O}$



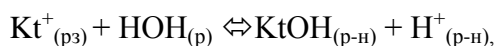
### 9.4.5 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Більшість солей у водних розчинах не тільки піддається процесу гідратації, внаслідок якої катіони й аніони оточуються диполями води, але й процесу гідролізу - взаємодії з водою.

*Гідролізом солей називається взаємодія їх складових частин з водою, яка приводить до утворення слабого електроліту: кислоти чи основи, кислоти чи основної солі.*

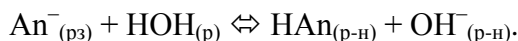
Гідроліз уявляє собою реакцію обмінного розкладання солі водою, тобто процес, який є зворотнім відносно реакції нейтралізації. Гідроліз – рівноважна реакція, тому можна зміщувати рівновагу у бажаний бік, створивши такі умови, за яких сіль або піддається повному гідролізу, або, навпаки, зовсім не буде гідролізуватися.

Інтенсивність гідролізу залежить від величини поляризувальної дії йонів солі. Чим більше заряд і менше розмір йонів, тим більша їх поляризувальна дія на диполі води. При сильній поляризувальній дії катіонів  $Kt^+$  вони здатні відщеплювати від молекул води і приєднувати до себе гідроксильні йони  $OH^-$ , одночасно вивільнюючи катіони  $H^+$ . Такий процес називається *гідролізом за катіоном*  $Kt^+$ , при якому в розчині підвищується концентрація йонів Гідрогену та встановлюється кисле середовище ( $pH < 7$ ):



де у дужках позначено: (р-н) – розчин, (р) – рідина.

Якщо молекули води зазнають сильної поляризувальної дії аніона, то відбувається протилежний процес – *гідроліз за аніоном*  $An^-$ :

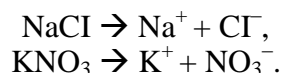


У розчині збільшується концентрація гідроксид-іонів  $OH^-$  ( $pH > 7$ ) і встановлюється лужне середовище. При цьому внаслідок гідролізу завжди утворюються малодисоційовані кислоти (йони кислотних залишків або нейтральні молекули слабких кислот).

Якщо розглядати солі як продукти взаємодії кислот з основами, то в залежності від сили кислот і основ розрізняють чотири типи солей:

- солі, що утворені сильною кислотою і сильною основою;
- солі, що утворені слабкою кислотою і сильною основою;
- солі, що утворені сильною кислотою і слабкою основою;
- солі, що утворені слабкою кислотою і слабкою основою.

Сіль, що складається з катіонів сильних основ і аніонів сильних кислот ( $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $Na_2SO_4$  тощо), ніколи не гідролізується (рис.9.15г), оскільки катіони і аніони таких солей не зв'язують складові частини води ( $H^+$  і  $OH^-$ ), а отже, не порушують її йонну рівновагу. Тому концентрація йонів  $H^+$  і  $OH^-$  залишається звичайно такою, як у чистої води, а розчин має нейтральне середовище ( $pH=7$ ). Отже, при розчиненні таких солей відбувається тільки їх дисоціація. Наприклад:

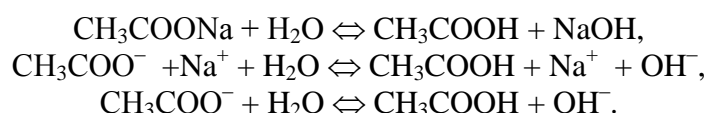


*Солі, утворені сильною основою та сильною кислотою, гідролізу не піддаються.*

При гідролізі солей інших типів у розчині спостерігається змінення реакції середовища. Ще раз слід наголосити, що в реакцію гідролізу вступають лише ті солі, які містять кислотні залишки слабких кислот чи катіони слабких основ. Залежно від природи солі гідроліз поділяють на три типи.

*І тип – гідроліз солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами, тобто гідроліз по аніону.* До таких солей належать  $Na_2CO_3$ ,  $CH_3COONa$ ,  $KCN$ ,  $K_3PO_4$ ,  $Na_2S$  та інші (рис.9.15 а).

Якщо сіль містить однозарядний кислотний залишок, то реакція гідролізу відбувається в одну стадію, наприклад, гідроліз натрій ацетату:



Із скороченого йонного рівняння видно, що йони  $\text{Na}^+$  не беруть участі в реакції – гідролізується лише аніон  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , який зв'язує одну із складових частин води, і утворює малодисоційовану сполуку – слабку оцтову кислоту  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . При цьому у розчині накопичується надлишок незв'язаних гідроксид-іонів, який забезпечує лужну реакцію середовища і  $\text{pH} > 7$ .

Оскільки гідроліз є оборотним процесом, то він підкоряється закону діючих мас і характеризується константою рівноваги:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$





 <p>Гідроліз по катіону</p>	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{HON} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$	$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ Лужне середовище
<i>a</i>		
 <p>Гідроліз по аніону</p>	$\text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{H}^+$ $\text{Al}^{3+} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$ $\text{AlCl}_3 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	$[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$ Кисле середовище
<i>b</i>		
 <p>Гідроліз по катіону і аніону</p>	$\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ Нейтральне середовище
<i>в</i>		
 <p>Гідроліз не протікає</p>	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ Нейтральне середовище
<i>г</i>		

Рисунок 9.15 – Типи гідролізу і реакція середовища у розведених розчинах: а) сіль, утворена сильною основою та слабкою кислотою; б) сіль, утворена слабкою основою та сильною кислотою; в) сіль, утворена слабкою основою та слабкою кислотою; г) сіль, утворена сильною основою та сильною кислотою, гідролізу не піддається

Проте у розведених розчинах, в яких і відбувається гідроліз, кількість води порівняно з кількістю солі дуже велика, тому концентрацію води можна вважати постійною  $[H_2O]=const$  і об'єднати її з константою рівноваги:

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K \cdot [H_2O] = K_{гидр}. \quad (9.17)$$

Добуток у правій частині одержаного рівняння ( $K \cdot [H_2O]$ ) називається **константою гідролізу**. Помножимо чисельник лівої частини рівняння (9.17) і знаменник на  $[H^+]$ :

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}$$

Однак добуток  $[H^+] \cdot [OH^-]$  – це йонний добуток води ( $K_{H_2O}$ ):

$$[OH^-] \cdot [H^+] = K_{H_2O}$$

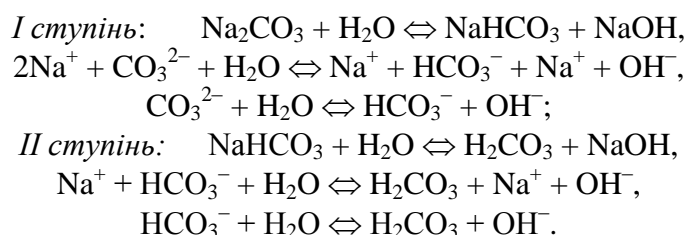
а інша частина рівняння – вираз, оборотний константі дисоціації слабкої оцтової кислоти:

$$K_{дис.кисл} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

З урахуванням цього одержуємо:

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{дис.кисл}}. \quad (9.18)$$

Якщо у складі солі є багатозарядний аніон слабкої кислоти, то така сіль гідролізується ступінчасто, причому, на першому ступені утворюються кислі солі, наприклад, гідроліз Натрій карбонату:



Завдяки наявності незв'язаних йонів  $OH^-$  у розчині цієї солі утворюється лужне середовище,  $pH > 7$ .

За звичайних умов гідроліз, як правило, обмежується першою стадією, оскільки йони  $OH^-$ , що вивільняються під час першої стадії, зміщують згідно із принципом Ле-Шательє гідролітичну рівновагу другої стадії у бік зворотньої реакції.

До такого самого висновку можна дійти, порівнюючи величини констант дисоціації кислот  $HCO_3^-$  і  $H_2CO_3$ , які утворюються відповідно на першій та другій стадіях гідролізу:  $K_{HCO_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ;  $K_{H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ . Зрозуміло, що сіль  $Na_2CO_3$ , що утворена слабкішою кислотою  $HCO_3^-$ , буде гідролізуватися сильніше, ніж сіль  $NaHCO_3$ , що утворена менш слабкою кислотою  $H_2CO_3$ . Отже,  $K_{гидр} Na_2CO_3 > K_{гидр} NaHCO_3$ . Однак, якщо з якихось причин необхідно посилити гідроліз, можна додати невелику кількість кислоти для зв'язування гідроксид-іонів ( $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ) або сильніше розвести розчин: збільшення кількості  $H_2O$

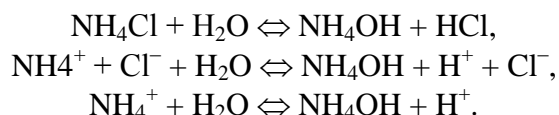
зміщує рівновагу вправо. Нарешті, зважаючи на те, що гідроліз належить до ендотермічних процесів, для зміщення рівноваги у напрямку прямої реакції необхідно підвищити температуру.

Із розглянутих прикладів випливає висновок щодо I типу гідролізу:

*сіль, утворена сильною основою і слабкою кислотою, гідролізується по аніону, при цьому утворюється слабка кислота (чи кисла сіль), а розчин набуває лужної реакції середовища ( $pH > 7$ ). Вираз константи гідролізу за I типом доводить: чим менше значення константи дисоціації кислоти (тобто чим слабкіша кислота), тим більша величина  $K_{г\text{ідр}}$  і тим сильніше гідролізується сіль.*

$$K_{г\text{ідр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.кисл}}}. \quad (9.19)$$

**II тип – гідроліз солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами, тобто гідроліз по катіону.** Прикладами таких солей є:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  та ін. При однозарядному катіоні гідроліз відбувається в одну стадію:



Надлишок йонів  $\text{H}^+$  зумовлює кислу реакцію середовища і  $pH < 7$ . Константа гідролізу, що описує гідролітичну рівновагу, для цієї солі має вигляд:

$$K_{г\text{ідр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (9.20)$$

Перемножимо чисельник і знаменник рівняння на  $[\text{OH}^-]$ :

$$K_{г\text{ідр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}.$$

Одержане рівняння складається з йонного добутку води і константи дисоціації основи

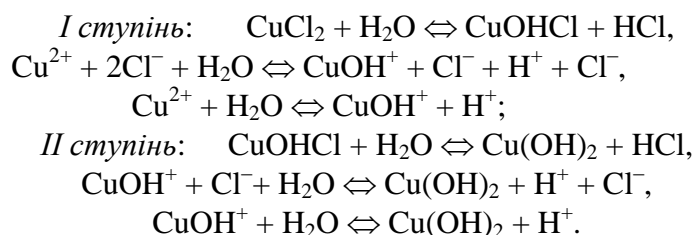
$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{і} \quad K_{\text{дис.основи}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Тоді маємо ще один вираз константи гідролізу:

$$K_{г\text{ідр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.основи}}}. \quad (9.21)$$

Для гальмування гідролізу солей цього типу необхідно підкислити розчин (збільшення концентрації  $\text{H}^+$  згідно із принципом Ле-Шательє зміщує рівновагу вліво) чи підвищити концентрацію солі, оскільки зменшення кількості  $\text{H}_2\text{O}$  теж буде сприяти протіканню зворотної реакції. Можна також знизити температуру.

Якщо сіль має багатозарядний катіон, гідроліз відбувається ступінчасто:



Надлишок йонів  $\text{H}^+$  свідчить про кислу реакцію середовища і  $\text{pH} < 7$ . Кожній стадії відповідає своя константа гідролізу:

$$K_{\text{гдрI(CuCl}_2)} = \frac{[\text{CuOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCuOH}^+}}, \quad K_{\text{гдрII(CuOHCl)}} = \frac{[\text{Cu(OH)}_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CuOH}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCu(OH)}_2}}.$$

Оскільки  $K_{\text{дис Cu(OH)}_2} > K_{\text{дис CuOH}^+}$ , то  $K_{\text{гдрI}} > K_{\text{гдрII}}$ , тобто за першим ступенем сіль гідролізується значно більше, ніж за другим. Отже,

*сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою, гідролізується по катіону, при цьому утворюється слабка основа (чи основна сіль), а розчин набуває кислої реакції середовища,  $\text{pH} < 7$ .*

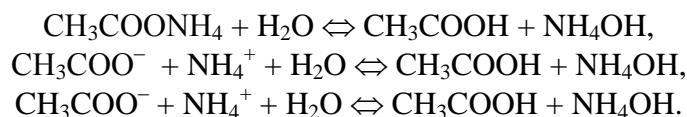
*Вираз константи гідролізу показує: чим слабкішою є основа (або чим менше значення  $K_{\text{дис.осн}}$ ), тим більша константа гідролізу і тим сильніше гідролізується сіль*

$$K_{\text{гдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.основн}}}. \quad (9.22)$$

**III тип – гідроліз солей, утворених слабкими кислотами і слабкими основами.** Гідроліз таких солей протікає досить повно, а іноді й необоротно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються дві малодисоційовані, леткі чи малорозчинні сполуки. Реакція середовища у розчині солей цього типу найчастіше буває нейтральною ( $\text{pH} = 7$ ), але може бути слабкокислою ( $\text{pH} \leq 7$ ), або слабколужною ( $\text{pH} \geq 7$ ).

Розглянемо кожний з таких випадків.

Гідроліз ацетату амонію:



Внаслідок гідролізу ацетату амонію утворюються слабка кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і слабка основа  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Для того, щоб зробити висновок про  $\text{pH}$  розчину солі  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , необхідно порівняти сили обох слабких електролітів за їх константами дисоціації:

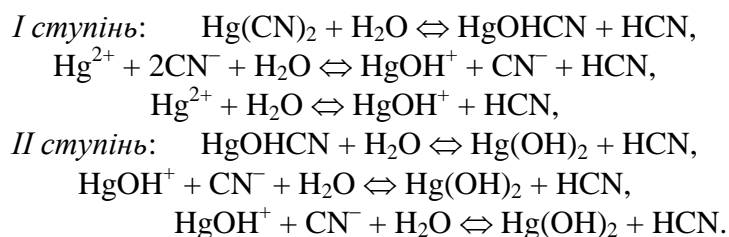
$$K_{\text{дис.CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{дис.NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Обидві константи практично однакові, тому розчин солі  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  має нейтральну реакцію середовища,  $\text{pH} = 7$ .

Для цього типу солей константа гідролізу ураховує константи дисоціації як кислоти, так і основи:

$$K_{\text{гiдр. СН3СООН4}} = \frac{K_{\text{H2O}}}{K_{\text{дис. СН3СООН}} \cdot K_{\text{дис. NH4OH}}}$$

Прикладом другого випадку, при якому розчин набуває слабкокислого середовища, є гідроліз Меркурій (II) ціаніду:



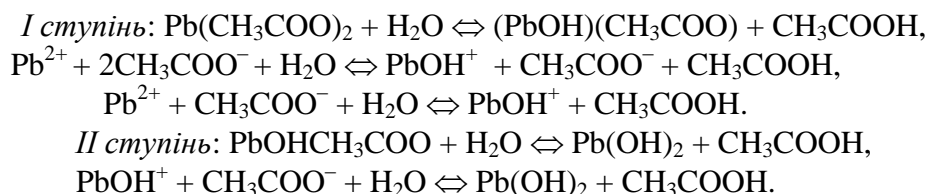
Необхідно уточнити, що на практиці основа  $\text{Hg(OH)}_2$  дуже швидко розкладається на  $\text{HgO}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , але в наведеному прикладі це не показано.

Порівнюємо константи дисоціації відповідних електролітів:

$$K_{\text{дис. Hg(OH)}_2} = 5 \cdot 10^{-11}, \quad K_{\text{дис. HgOH}^+} = 3,6 \cdot 10^{-14}, \quad K_{\text{дис. HCN}} = 5 \cdot 10^{-10}.$$

Величина  $K_{\text{дис. HCN}}$  на порядок перебільшує  $K_{\text{дис. Hg(OH)}_2}$ , а це свідчить, що основа  $\text{Hg(OH)}_2$  по силі електроліту слабкіша, ніж електроліт  $\text{HCN}$ . З цієї причини гідроліз по катіону певною мірою переважає над гідролізом по аніону, зв'язування йонів  $\text{OH}^-$  відбувається значніше, тому реакція середовища – слабкокисла і  $\text{pH} \leq 7$ .

Слабколужне середовище може утворюватися, наприклад, при гідролізі солі плюмбум(II) ацетату  $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ :



Для визначення  $\text{pH}$  порівнюємо константи дисоціації відповідних електролітів:

$$K_{\text{PbOH}^+} = 9,6 \cdot 10^{-4}; \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Оскільки кислота є значно слабшим електролітом, то реакція середовища у розчині солі  $\text{Pb(CH}_3\text{COOH)}_2$  слабколужна,  $\text{pH} \geq 7$ .

На підставі розглянутих прикладів *III типу гідролізу солей*, утворених слабкими основами і слабкими кислотами, можна зробити загальний висновок:

*Сіль, утворена слабкою основою та слабкою кислотою, гідролізується одночасно по катіону і по аніону, при цьому продуктами є слабка основа (або основна сіль) і слабка кислота (або кисла сіль).*

*Реакція середовища у розчині може бути: 1) нейтральною ( $\text{pH} = 7$ ), якщо основа і кислота мають близькі значення констант дисоціації ( $K_{\text{дис.кислоти}} \approx K_{\text{дис.основи}}$ ); 2) слабкокислою ( $\text{pH} \leq 7$ ), якщо основа є слабкішим електролітом у порівнянні з кислотою ( $K_{\text{дис.кислоти}} > K_{\text{дис.основи}}$ ); 3) слабколужною ( $\text{pH} \geq 7$ ), якщо кислота є слабкішим електролітом, ніж основа ( $K_{\text{дис.кислоти}} < K_{\text{дис.основи}}$ ). Константа гідролізу визначається*



константами дисоціації як слабкої кислоти, так і слабкої основи:

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дiс.кислоти}} \cdot K_{\text{дiс.основи}}} \quad (9.23)$$

Деякі солі, що утворені дуже слабкими кислотами і дуже слабкими основами, гідролізуються не ступінчасто, а одразу піддаються **повному необоротному гідролізу**. Наприклад, алюміній сульфід, утворений слабкою амфотерною основою  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і слабкою сульфідною кислотою  $\text{H}_2\text{S}$ , гідролізується майже миттєво навіть у невеликій кількості води, причому, гідроліз одночасно протікає і по катіону, і по аніону:



Кількісною мірою гідролізу, крім константи гідролізу, може бути й інша характеристика – *ступінь гідролізу*  $h$ .

*Ступінь гідролізу  $h$  – це відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації:*

$$h = C_{\text{гiдр}} / C_{\text{заг.}}$$

Для дуже розведених розчинів солей виконується залежність, аналогічна рівнянню Оствальда, яка пов'язує ступінь гідролізу з концентрацією і константою гідролізу:

$$K_{\text{гiдр}} = Ch^2 \quad \text{і} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гiдр}}}{C}}.$$

В повсякденній практиці слід пам'ятати, що розчини багатьох солей можуть мати значення рН, відмінні від 7, а це визначає особливості протікання тих чи інших хімічних реакцій і, зокрема, агресивність середовища при корозійних процесах. Крім того, необхідно знати засоби, за допомогою яких гідроліз може посилюватися чи пригнічуватися.

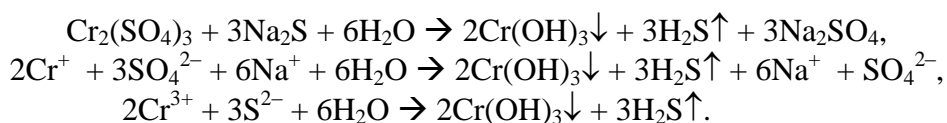
**Чинники, що впливають на ступінь гідролізу  $h$**  і зміщення гідролітичної рівноваги.

- **Природа солі:** чим слабкіша кислота, аніон якої входить до складу солі, тим повніше відбувається гідроліз; чим слабкішою є основа, катіон якої входить до складу солі, тим більшою є величина ступеню гідролізу  $h$ . Наприклад, з двох солей  $\text{KClO}$  і  $\text{KCN}$ , які гідролізуються по аніону, за однакових умов більшою мірою піддається гідролізу  $\text{KCN}$ , оскільки кислота  $\text{HCN}$  слабкіша за  $\text{HClO}$  ( $K_{\text{HCN}}=7,9 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{\text{HClO}}=5 \cdot 10^{-8}$ ). А з двох солей  $\text{MgCl}_2$  і  $\text{ZnCl}_2$  більше гідролізується  $\text{ZnCl}_2$ , тому що ця сіль утворена слабкішою основою  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .
- **Концентрація солі,** яка безпосередньо зв'язана з кількістю води у розчині. В розведених розчинах води набагато більше, ніж у концентрованих. А згідно з принципом Ле-Шательє збільшення кількості води (розведення розчину) зміщує гідролітичну рівновагу вправо. Звідси випливає загальний висновок: при розведенні розчину гідроліз солей посилюється і ступінь гідролізу  $h$  зростає, а при концентруванні – гідроліз послаблюється.
- **Температура.** Оскільки реакція гідролізу належить до ендотермічних процесів, то підвищення температури зміщує гідролітичну рівновагу вправо і ступінь гідролізу зростає.
- **Змінення реакції середовища шляхом додавання до розчину солі кислоти ( $+\text{H}^+$ ) або луку ( $+\text{OH}^-$ ).** При гідролізі по аніону, у результаті якого відбувається накопичення у



розчині незв'язаних йонів  $\text{OH}^-$ , додавання лугу відповідно до принципу Ле-Шательє зміщує гідролітичну рівновагу вліво і гідроліз пригнічується. А підкислення розчину такої солі (введення додаткових йонів  $\text{H}^+$ ) зв'язує вільні гідроксильні йони в малодисоційовану сполуку ( $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) і зміщує гідролітичну рівновагу вправо, посилюючи перебіг гідролізу. Наприклад, якщо розчин солі  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , що створює лужну реакцію середовища за рахунок незв'язаних йонів  $\text{OH}^-$ , підкислити, то гідроліз посилиться, а якщо долити трохи лугу – послаблюється. Для солей, які гідролізуються *по катіону* і створюють у розчині кисле середовище, справедливою є зворотна залежність: підкислення пригнічує гідроліз, а додавання лугу – посилює.

- *Додавання інших солей.* Якщо до розчину солі, що гідролізується, долити розчин іншої солі, гідроліз якої відбувається за тим же типом і створює таке ж середовище (кислотне чи лужне), то спостерігається взаємне пригнічування гідролізу, оскільки обидві солі збільшують концентрацію однакових продуктів реакції ( $\text{H}^+$  чи  $\text{OH}^-$ ), а це призводить до зміщення гідролітичної рівноваги вліво, у бік зворотньої реакції. А при зливанні розчинів двох солей, які гідролізуються за різними типами (тобто гідроліз однієї солі сприяє накопиченню надлишку йонів  $\text{H}^+$ , а гідроліз другої – надлишку йонів  $\text{OH}^-$ ), відбувається взаємне посилення гідролізу. Зміщування гідролітичної рівноваги вправо, у бік прямої реакції, особливо помітно у достатньо розведених розчинах – в цьому випадку відбувається *сумісний необоротний гідроліз*, який, як правило, не обмежується першою стадією, а відбувається до кінця, до утворенні кінцевих продуктів. Наприклад, при змішуванні розведеного розчину хром(III) сульфату, який гідролізується по катіону, і натрій сульфіді, гідроліз якого відбувається по аніону, починається сумісний необоротний гідроліз обох солей, причому і катіон, і аніон гідролізуються до кінця, тому в рівнянні реакції сумісного необоротного гідролізу ставлять стрілку ( $\rightarrow$ ):



Як видно з рівнянь гідролізу, йони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  сполучаються у міцні недисоційовані сполуки (осад  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  і летка речовина  $\text{H}_2\text{S}$ ), тому реакція середовища нейтральна і  $\text{pH}=7$ .

Гідроліз відіграє важливу роль при здійсненні багатьох процесів. Наприклад, вилучення солей Феруму з води методом аерації при очищенні питної води. При насиченні води киснем ферум(II) гідрогенкарбонат, що міститься у воді, окиснюється до солі феруму(III), який сильніше піддається гідролізу. У результаті відбувається повний гідроліз і залізо відокремлюється у вигляді осаду ферум(III) гідроксиду. На цьому засновано й застосування солей Алюмінію в якості коагулянтів при очищенні питної води. Солі Алюмінію в присутності гідрогенкарбонат-йонів повністю гідролізуються, утворюючи драглистий осад алюміній гідроксиду, який при коагуляції захвачує в осад ще й інші домішки.

## 9.5 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

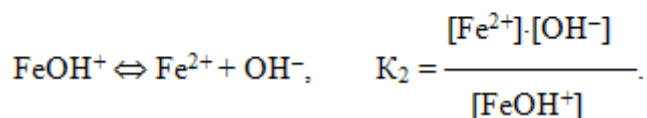
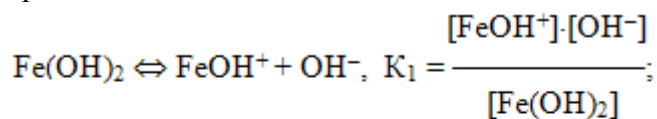
**Приклад 9.1.** Написати рівняння дисоціації основ: калій гідроксиду і ферум(II) гідроксиду, скласти вираз константи дисоціації.

**Розв'язок.** Калій гідроксид – луг, належить до сильних електролітів і піддається у розчинах повній дисоціації:



Оскільки КОН є сильним електролітом, він не підкоряється закону діючих мас і константа дисоціації для нього не записується.

Ферум(II) гідроксид, навпаки, є слабким електролітом, дисоціює по двом ступеням, кожному з яких відповідає свій вираз константи дисоціації:

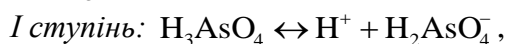


**Приклад 9.2.** Скласти рівняння електролітичної дисоціації для таких речовин: а) хлоридна кислота; б) ортоарсенатна кислота; в) купрум(II) гідроксид; г) ферум(III) сульфат; д) кальцій дигідрогенортофосфат; е) гідроксокупрум(II) хлорид.

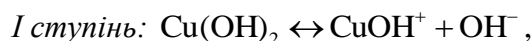
**Розв'язок.** а) хлоридна (соляна) кислота – сильний електроліт, тому в водних розчинах дисоціює повністю



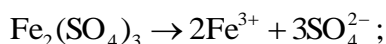
б) ортоарсенатна кислота – слабкий електроліт, трьохосновна кислота, тому дисоціація відбувається частково, у три стадії, причому ступені дисоціації для окремих стадій перебувають в залежності  $h_1 > h_2 > h_3$ . Рівняння дисоціації:



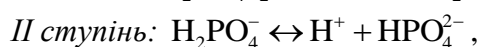
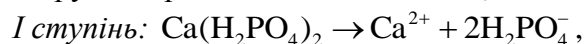
в) купрум (II) гідроксид – слабкий електроліт, піддається частковій дисоціації по двом ступеням:



г) ферум(III) сульфат – сильний електроліт, добре розчинна сіль, тому дисоціює повністю, в одну стадію:



д) кальцій дигідрогенортофосфат – кисла сіль, яка по першому ступеню дисоціює повністю як сильний електроліт, а по другій і третій – тільки частково, як слабкий електроліт:



е) гідроксокупрум(II) хлорид – основна сіль, по першому ступеню дисоціює повністю, а по другому – частково:

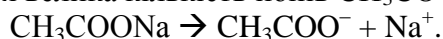


**Приклад 9.3.** Як буде зміщуватися рівновага у розчині оцтової кислоти при додаванні до нього солі  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ?

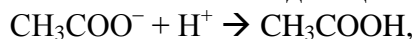
**Розв'язок.** Оцтова кислота, яка є слабким електролітом, частково дисоціює на йони за рівнянням:



Якщо до її розчину додати сильний електроліт – сіль  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , то внаслідок майже повної дисоціації цієї солі зв'являється велика кількість йонів  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ :



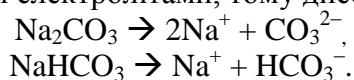
Ацетат-аніони будуть утворювати з катіонами  $H^+$  недисоційовані молекули:



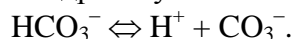
тобто концентрація оцтової кислоти буде зростати. А з підвищенням концентрації ступінь дисоціації зменшується, тому рівновага процесу дисоціації вихідної кислоти  $CH_3COOH$  зміститься у напрямку зворотної реакції.

**Приклад 9.4.** Обчислити рН карбонатного буферу, одержаного при змішуванні 500 мл 0,2 М розчину  $Na_2CO_3$  і 500 мл 0,2 М розчину  $NaHCO_3$ . Як буде поводити себе буферний розчин при додаванні до нього невеликої кількості лугу  $NaOH$  або розчину кислоти  $HCl$ ?

**Розв'язок.** Обидві солі є сильними електролітами, тому дисоціюють повністю:



Але аніон  $HCO_3^-$  можна розглядати як слабку кислоту ( $K_{дисс}HCO_3^- = 4,7 \cdot 10^{-11}$ ), що дисоціює з утворенням невеликої кількості йонів Гідрогену:



Отже, буферний розчин містить слабку кислоту  $HCO_3^-$  та її сіль  $CO_3^{2-}$ . Після змішування вихідних розчинів загальний об'єм збільшиться удвічі, а концентрації, навпаки, – зменшаться у 2 рази і будуть дорівнювати:

$$C(HCO_3^-) = C(CO_3^{2-}) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

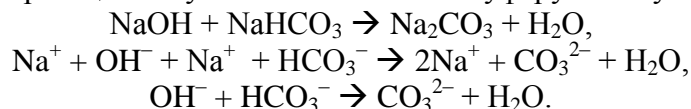
Водневий показник у кислому буферному розчині обчислюється за формулою:

$$pH = pK_{кисл} + \lg \frac{C_{соли}}{C_{кисл}},$$

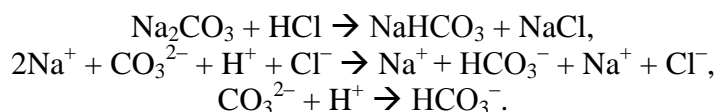
однак  $pK = -\lg K_{дис.к-ти}$ , тому:

$$pH = -\lg K (4,7 \cdot 10^{-11}) + \lg \frac{0,1}{0,1} = 11 - 0,67 = 10,33.$$

При додаванні до карбонатного буферу невеликої кількості лугу  $NaOH$  рН розчину майже не змінюється, тому що в реакцію вступає слабка кислота буферу і зв'язує йони  $OH^-$ :



При додаванні до буферного розчину сильної кислоти  $HCl$  відбувається її взаємодія з сіллю буферу:



Внаслідок цього сильна кислота  $HCl$  заміщується еквівалентною кількістю слабкої кислоти  $HCO_3^-$ , тому концентрація йонів  $H^+$  майже не збільшується і рН практично не змінюється.

**Приклад 9.5.** Розрахувати рН розчину калій гідроксиду  $KOH$  концентрації 0,01 моль/л.

**Розв'язок.** Калій гідроксид належить до сильних електролітів, тому в розведених розчинах дисоціює повністю:



Як впливає з рівняння дисоціації, концентрація гідроксильних йонів дорівнює концентрації  $KOH$ , тобто

$$[OH^-] = C_M(KOH) = 0,01 \text{ моль/л} = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Гідроксильний показник, який визначається від'ємним логарифмом концентрації йонів  $OH^-$ , пов'язаний з водневим показником співвідношенням

$$pH + pOH = 14,$$

$$pH = 14 - pOH.$$

звідки

Однак,  $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-2} = 2$ , тому  
 $pH = 14 - 2 = 12$ .

Це вказує на сильнолужне середовище.

**Приклад 9.6.** Чому дорівнює рН розчину, у 500 мл якого міститься 2 г NaOH?

**Розв'язок.** Натрій гідроксид є сильним електролітом, який у розведених розчинах піддається повній дисоціації:



Тому концентрація йонів  $OH^-$  дорівнює молярній концентрації NaOH:

$$[OH^-] = C_{NaOH} = m / M \cdot V = 2 \text{ г} / 40 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Тоді значення гідроксильного показника рОН:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 0,1 = 1,$$

а водневий показник:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13.$$

**Приклад 9.7.** Визначте рН в  $10^{-3}$  М розчині  $Zn(OH)_2$ , константа дисоціації якого дорівнює  $K_{д1}(Zn(OH)_2) = 1,3 \cdot 10^{-5}$ .

**Розв'язок.** Оскільки  $Zn(OH)_2$  є слабким електролітом, то значенням константи дисоціації за другим ступенем можна знехтувати. За законом розбавлення Оствальда знаходимо ступінь дисоціації  $Zn(OH)_2$ :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{д1}}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}}} = 0,114.$$

Розраховуємо концентрацію гідроксид-іонів:

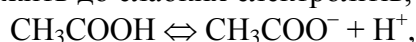
$$[OH^-] = \alpha \cdot c = 0,114 \cdot 10^{-3} = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 1,14 \cdot 10^{-4} = 3,94;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,94 = 10,06.$$

**Приклад 9.8.** Обчислити ступінь дисоціації і концентрацію йонів Гідрогену в розчині оцтової кислоти концентрації 0,1 М, якщо  $K_{дис} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Розв'язок.** Оцтова кислота належить до слабких електролітів, дисоціює частково:



тому для неї концентрація йонів Гідрогену визначається добутком ступеня дисоціації на загальну концентрацію кислоти

$$[H^+] = \alpha \cdot C_{CH_3COOH},$$

а ступінь дисоціації обчислюється згідно із законом розведення Оствальда:

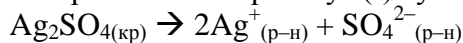
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2}.$$

Тоді концентрація йонів Гідрогену:

$$[H^+] = 1,34 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

**Приклад 9.9.** Записати вираз добутку розчинності для малорозчинних солей  $Ag_2SO_4$  і  $Fe_3(PO_4)_2$ .

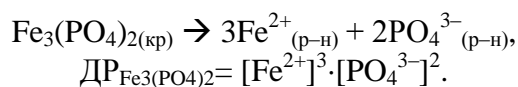
**Розв'язок.** Відповідно до рівняння розчинення аргентум(I) сульфату



добуток розчинності цієї солі має вигляд:

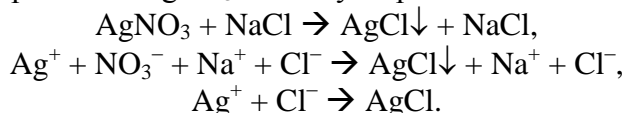
$$ДР_{Ag_2SO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}].$$

Для ферум(III) сульфату:



**Приклад 9.10.** Який осад буде утворюватися при змішуванні насичених розчинів  $\text{AgNO}_3$  і  $\text{NaCl}$ ? Чи буде спостерігатися зміння забарвлення осаду при поступовому додаванні спочатку розчину  $\text{KI}$ , а потім розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ ?

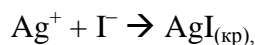
**Розв'язок.** При зливанні розчинів  $\text{AgNO}_3$  і  $\text{NaCl}$  утворюється білий осад  $\text{AgCl}$ :



Порівняємо значення добуток розчинності (ДР) відповідних солей:

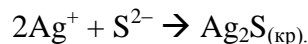
$$D_{\text{AgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10}; \quad D_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}; \quad D_{\text{Ag}_2\text{S}} = 5,7 \cdot 10^{-51}.$$

Добуток розчинності солі  $\text{AgCl}$  більший, ніж добуток розчинності солі  $\text{AgI}$ , тому для досягнення величини  $D_{\text{AgI}}$  достатньо навіть тієї незначної кількості йонів  $\text{Ag}^+$ , що містяться у насиченому розчині над осадом  $\text{AgCl}$ . Зрозуміло, що при додаванні розчину  $\text{KI}$  йони  $\text{I}^-$  будуть зв'язувати йони  $\text{Ag}^+$ :



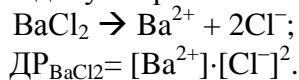
що викличе поступове розчинення осаду  $\text{AgCl}$  і утворення менш розчинного осаду  $\text{AgI}$  жовтого кольору.

Подальше додавання розчину  $\text{Na}_2\text{S}$  так само змістить рівновагу у попередньому процесі, оскільки буде утворюватися  $\text{Ag}_2\text{S}$  – найбільш важкорозчинна сіль аргентуму(I) чорного кольору:

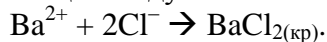


**Приклад 9.11.** Як буде зміщуватися рівновага у насиченому розчині  $\text{BaCl}_2$  при додаванні соляної кислоти?

**Розв'язок.** Рівняння дисоціації солі та добуток розчинності:

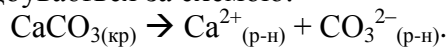


Збільшення концентрації  $\text{Cl}^-$  при додаванні  $\text{HCl}$  зміщує рівновагу дисоціації солі  $\text{BaCl}_2$  вліво, внаслідок чого починається кристалізація осаду:



**Приклад 9.12.** Визначити розчинність  $\text{CaCO}_3$ , якщо добуток розчинності для цієї солі дорівнює  $D_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ .

**Розв'язок.** Розчинення солі відбувається за схемою:



Із рівняння випливає, що у насиченому розчині концентрації йонів дорівнюють молярній концентрації солі у насиченому розчині:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CaCO}_3(\text{р-н})].$$

А саме молярна концентрація солі у її насиченому розчині і уявляє собою розчинність цієї солі. Запишемо вираз добутку розчинності:

$$D_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9},$$

звідки розчинність  $\text{CaCO}_3$ :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{D_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

**Приклад 9.13.** Аналізом встановлено, що у 100 мл насиченого розчину  $\text{PbBr}_2$  міститься 0,1856г йонів  $\text{Br}^-$ . Яку величину має добуток розчинності солі  $\text{PbBr}_2$ ?

**Розв'язок.** Виходячи з того, що 100 мл = 0,1л, визначимо молярну концентрацію йонів броміду:

$$[\text{Br}^-] = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,1856}{80 \cdot 0,1} = 0,0232 \text{ моль/л.}$$

Дисоціація  $\text{PbBr}_2$  протікає за рівнянням:



Із співставлення стехіометричних коефіцієнтів видно, що концентрація йонів свинцю вдвічі менша, ніж концентрація йонів бромиду:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1/2 [\text{Br}^-] = 1/2 \cdot 0,0232 = 0,0116 \text{ моль/л.}$$

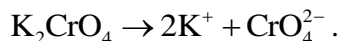
Тоді добуток розчинності:

$$\text{ДР}_{\text{PbBr}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2 = 0,0116 \cdot 0,0232^2 = 6,2 \cdot 10^{-6}.$$

**Приклад 9.14.** На основі розрахунків встановити можливість утворення осаду Барій хромату при зливанні 0,02М розчину  $\text{BaCl}_2$  і 0,01М розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  однакових об'ємів, якщо добуток розчинності  $\text{BaCrO}_4$  дорівнює  $2,4 \cdot 10^{-10}$ .

**Розв'язок.** Осад випадає за умови, якщо добуток концентрації (ДК) відповідних йонів перебільшує величину добутку розчинності:  $\text{ДК} > \text{ДР}$ .

Дисоціація у водному розчині вихідних реагентів, обидва з яких є сильними електролітами, відбувається за схемою:



З рівняння дисоціації солі  $\text{BaCl}_2$  видно, що початкова концентрація катіонів Барію у вихідному розчині дорівнює концентрації солі:

$$[\text{Ba}^{2+}]_0 = [\text{BaCl}_2] = 0,02 \text{ моль/л.}$$

У свою чергу, з рівняння дисоціації  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  впливає, що початкова концентрація хромат-аніонів дорівнює концентрації солі Калій хромату в вихідному розчині:

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_0 = [\text{K}_2\text{CrO}_4] = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Після зливання розчинів, що мають однакові об'єми, загальний об'єм збільшиться, а концентрація кожного йона, навпаки, зменшиться удвічі:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л; } [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,005 \text{ моль/л.}$$

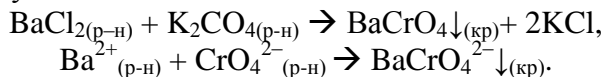
Обчислимо добуток концентрацій ДК йонів:

$$\text{ДК}(\text{BaCrO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,01 \cdot 0,005 = 5 \cdot 10^{-5}.$$

З співставлення значень добутку концентрацій ДК і добутку розчинності ДР

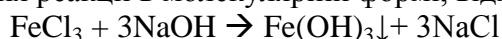
$$\text{ДК}(\text{BaCrO}_4) = 5 \cdot 10^{-5} > \text{ДР}(\text{BaCrO}_4) = 2,4 \cdot 10^{-10}$$

можна зробити висновок, що концентрації відповідних йонів є достатніми для перебігу реакції та утворення осаду:

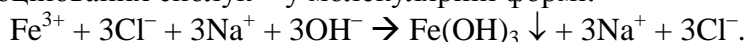


**Приклад 9.15.** Написати рівняння реакцій між розчинами ферум(III) хлориду і натрій гідроксиду в молекулярній та йонній формах.

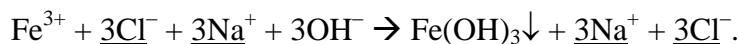
**Розв'язок.** Запишемо рівняння реакції в молекулярній формі, відмітивши випадіння осаду:



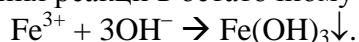
Складемо розгорнуте йонне рівняння, записуючи формули сильних електролітів у вигляді йонів, а малодисоційованих сполук – у молекулярній формі:



Скоротимо з обох частин йонного рівняння однакові йони, які не беруть участі в реакції (їх формули підкреслені):



Запишемо скорочене йонне рівняння реакції в остаточному вигляді:



Як видно з цього рівняння, суть реакції зводиться до взаємодії між йонами  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{OH}^-$ , внаслідок чого утворюється осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При цьому зовсім не має значення, до складу яких електролітів входили ці йони до їх взаємодії.

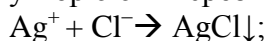
**Приклад 9.16.** Які з вказаних пар йонів можуть одночасно знаходитися в розчині: а)  $\text{Na}^+$  і  $\text{PO}_4^{3-}$ ; б)  $\text{Na}^+$  і  $\text{OH}^-$ ; в)  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cl}^-$ ; г)  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{S}^{2-}$ ?

**Розв'язок.** Одночасно знаходитися в розчині можуть лише такі йони, що разом утворюють сильні електроліти: сильні основи та кислоти, розчинні у воді солі.

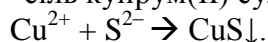
а) пара йонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{PO}_4^{3-}$  є складовими розчинної у воді солі ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), яка є сильним електролітом і повністю розпадається на йони; отже ці йони можуть одночасно знаходитися в розчині;

б) йони  $\text{Na}^+$  і  $\text{OH}^-$  відповідають сильній основі, отже вони також можуть одночасно існувати в розчині;

в) йони  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cl}^-$  не можуть одночасно знаходитися у розчині, тому що разом вони утворюють нерозчинну сіль згідно із схемою:



г) йони  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{S}^{2-}$  теж не можуть одночасно знаходитися у розчині, тому що разом вони утворюють нерозчинний у воді осад – сіль купрум(II) сульфід:



**Приклад 9.17.** Написати молекулярні та йонні рівняння реакцій (для тих випадків, коли вони відбуваються) при зливанні розчинів таких речовин: а) калій сульфід і хлоридної кислоти; б) аргентум нітрату і калій ортофосфату; в) купрум(II) гідроксиду і нітратної кислоти; г) натрій гідрогенкарбонату і сульфатної кислоти; д) барій гідроксиду і натрій гідроксиду.

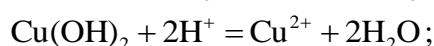
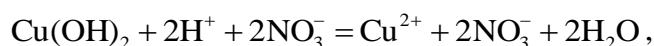
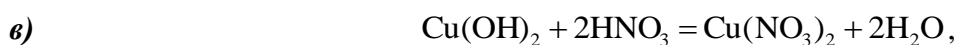
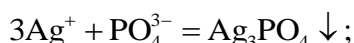
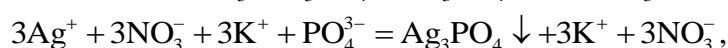
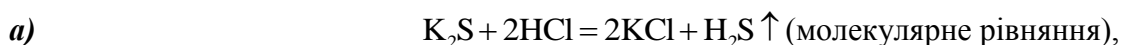
**Розв'язок.** При виконанні подібних завдань необхідно підтримуватися наступного алгоритму.

1. Спрогнозувати склад очікуваних продуктів реакції обміну з урахуванням перебігу необоротної взаємодії між вихідними реагентами (випадіння осаду, виділення газу чи утворення малодисоційованої сполуки) і зробити висновок про можливість або неможливість протікання хімічної реакції.

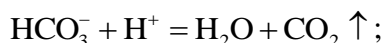
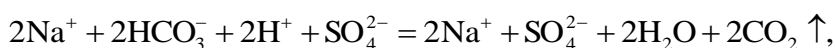
2. При принциповій можливості протікання реакції записати молекулярне рівняння, розставити необхідні коефіцієнти.

3. На основі молекулярного рівняння скласти повне йонне рівняння реакції, в якому формули сильних електролітів записувати у вигляді йонів, а неелектролітів, осаду і газу – в молекулярному.

4. Записати скорочене йонне рівняння, попередньо скоротивши зліва і справа формули одних і тих самих йонів і залишивши тільки формули тих йонів і молекул, які брали участь у хімічній взаємодії.

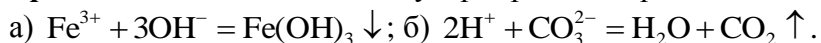






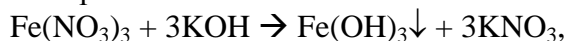
д) якщо уявити можливість перебігу реакції між двома сильними електролітами  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{NaOH}$ , то її продуктами були б речовини  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  і  $\text{NaCl}$ . Але вони теж є сильними електролітами, тобто перебувають у розчині у вигляді йонів. Отже, не виконується умова необоротності, тому взаємодія між  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{NaOH}$  не відбувається.

**Приклад 9.18.** Скласти молекулярні рівняння реакцій для запропонованих скорочених схем:

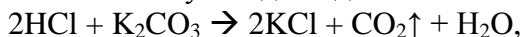


**Розв'язок.** Для складання молекулярного рівняння реакції згідно із заданим йонним рівнянням необхідно підібрати відповідні сильні електроліти, при дисоціації яких у водних розчинах утворюються зазначені йони.

а) очевидно, що катіони  $\text{Fe}^{3+}$  утворюються внаслідок дисоціації сильних електролітів, до яких належить більшість добре розчинних солей феруму(III), а гідроксид-іони – внаслідок дисоціації лугів (за винятком слабкого електроліту  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Тому в якості молекулярного рівняння можна вибрати такі варіанти:



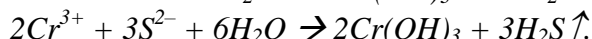
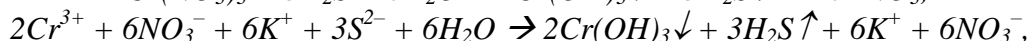
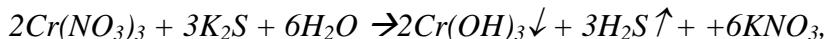
б) за скороченим йонним рівнянням можна припустити, що катіони  $\text{H}^+$  утворюються у результаті дисоціації сильної кислоти, а аніони  $\text{CO}_3^{2-}$  – при дисоціації розчинної карбонатної солі. Тому заданому йонному рівнянню можуть відповідати такі молекулярні рівняння:



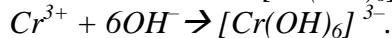
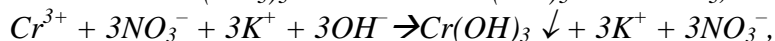
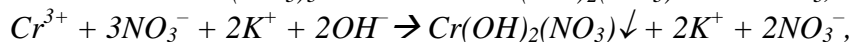
**Приклад 9.19.** Скласти молекулярні та йонно-молекулярні рівняння реакцій, що протікають при змішуванні розведених розчинів (попарно):  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{HCl}$ .

**Розв'язок.** Спочатку розглянемо, які процеси будуть відбуватися, якщо до розчину, що містить  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , додавати по черзі решту розчинів.

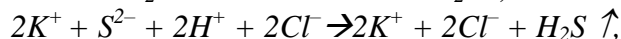
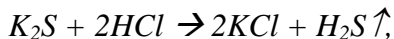
а) змішування водних розчинів  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  і  $\text{K}_2\text{S}$  призведе до протікання необоротного сумісного гідролізу, оскільки зазначені солі гідролізуються за протилежними типами, посилюючи гідроліз одна одної:

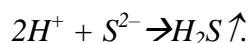


б) при змішуванні розчинів  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  та  $\text{KOH}$  залежно від стехіометричного співвідношення реагентів можуть відбуватися реакції з утворенням різних продуктів, наприклад,

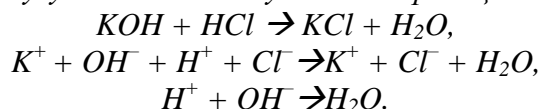


в) При додаванні до розчину  $\text{K}_2\text{S}$  розчину луку  $\text{KOH}$  реакція не відбувається, а при дії на цю сіль розчином хлоридної кислоти  $\text{HCl}$  утворюється слабка сульфідна кислота чи, більш імовірно, виділяється сірководень:

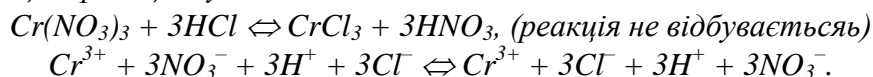




г) При змішуванні розчинів лугу і кислоти відбувається реакція нейтралізації:



д) Між сполуками  $Cr(NO_3)_3$  і  $HCl$  при змішуванні їх розчинів взаємодії не відбувається, оскільки обидві речовини належать до сильних електролітів, як і ті сполуки, що могли б утворитися, якщо б реакція була можливою:

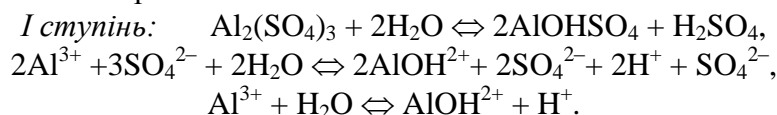


З наведеної схеми видно, що взаємодія між розчинами  $Cr(NO_3)_3$  та  $HCl$  не відбувається, тому що у розчині містяться тільки йони ( $Cr^{3+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $H^+$ ,  $Cl^-$ ), протікання реакції між якими неможливе, оскільки не забезпечується умова необоротності.

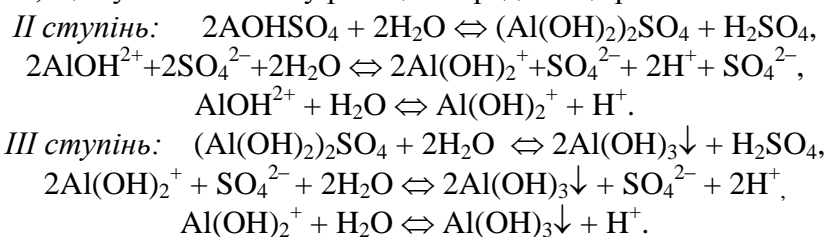
**Приклад 9.20.** Скласти рівняння реакцій гідролізу солей а)  $Al_2(SO_4)_3$ ; б)  $Na_2SO_3$ ; в)  $Al_2(CO_3)_3$  у молекулярній та йонно-молекулярній формах, вказати реакцію середовища у розчині та зазначити способи посилення гідролізу для солей  $Na_2SO_3$  і  $Al_2(SO_4)_3$ .

**Розв'язок.** Для складання рівнянь гідролізу необхідно спочатку встановити складові частини кожної солі і залежно від їх природи визначити тип гідролізу.

а) алюміній сульфат  $Al_2(SO_4)_3$  – сіль, утворена слабкою основою та сильною кислотою, гідролізується у три стадії по катіону ( $Al^{3+}$ ), який належить слабкій основі. Слід підкрестити, що за звичайних умов протікання гідролізу обмежується тільки першою стадією, а друга, тим паче третя, майже не спостерігається.

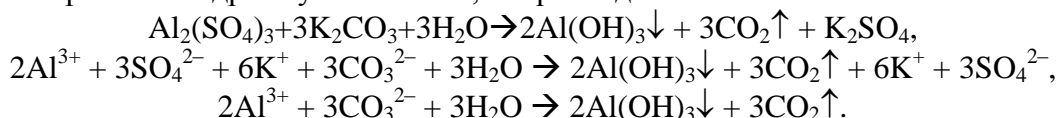


Як видно зі скороченого йонного рівняння, внаслідок гідролізу в розчині з'являється надлишок йонів  $H^+$ , що зумовлює кислу реакцію середовища  $pH < 7$ .

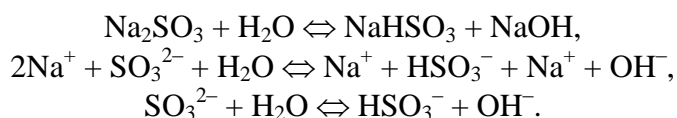


Посилити гідроліз  $Al_2(SO_4)_3$  можна за допомогою таких заходів:

- розведення розчину шляхом додавання води, що призводить до зміщення гідролітичної рівноваги вправо;
- додавання лугів, які будуть зв'язувати йони  $H^+$ , утворені внаслідок гідролізу, що теж спричиняє зміщення гідролітичної рівноваги;
- підвищення температури – згідно з принципом Ле-Шательє гідроліз, який належить до ендотермічних реакцій, буде посилюватися;
- додавання розчину іншої солі, яка гідролізується за протилежним типом ( $Na_2CO_3$ ,  $Na_2S$ ,  $NaCN$ ,  $CH_3COONa$  тощо) і дає лужну реакцію середовища, це призводить до необоротності гідролізу обох солей, наприклад:

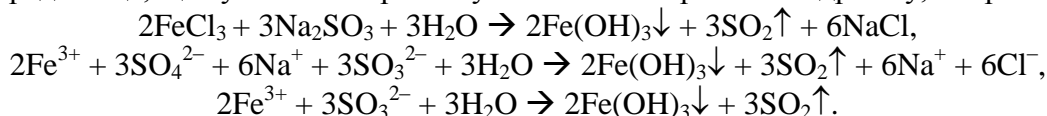


б)  $Na_2SO_3$  – сіль, утворена катіоном сильної основи ( $NaOH$ ) та аніоном слабкої кислоти ( $H_2SO_3$ ), гідроліз відбувається по аніону – переважно за першим ступенем. Внаслідок цього утворюється слабка кислота (гідросульфід-аніон  $HSO_3^-$ ) і накопичуються йони  $OH^-$ , які забезпечують лужну реакцію середовища,  $pH > 7$ .

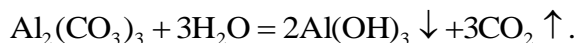


Посилити гідроліз  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  можна за допомогою таких заходів:

- розведення розчину при додаванні води, що призводить до зміщення гідролітичної рівноваги вправо;
- підвищення температури
- додавання невеликої кількості сильної кислоти, яка буде зв'язувати йони  $\text{OH}^-$ , зміщуючи гідролітичну рівновагу вправо;
- додавання розчину іншої солі, яка гідролізується за протилежним типом (тобто по катіону, наприклад,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) і дає кислотну реакцію середовища, що зумовлює перебіг сумісного необоротного гідролізу, наприклад:



в)  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  – сіль, утворена катіоном слабкої основи ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) та аніоном слабкої кислоти ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), тому гідролізується одночасно як по катіону, так і по аніону, причому одразу за всіма ступенями, повністю. Завдяки зв'язуванню йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  у недисоційовану сполуку  $\text{H}_2\text{O}$ , а також утворенню осаду  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і газу  $\text{CO}_2$ , гідроліз солі  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  відбувається необоротно. Реакція середовища нейтральна,  $\text{pH} \approx 7$ .



## 9.6 ВИСНОВКИ

*Електролітична дисоціація, внаслідок якої речовини при розплавленні чи при розчиненні у полярних розчинниках розпадаються на йони, зумовлює сукупність особливостей у хімічній поведінці електролітів: підвищену електричну провідність їх розчинів, відхилення від колігативних властивостей тощо.*

Відповідно до теорії електролітичної дисоціації при розкладанні речовини на йони сумарний заряд аніонів дорівнює за абсолютною величиною сумарному заряду аніонів, дисоціація є оборотним процесів, а її кількісною мірою є ступінь і константа дисоціації, залежно від величин яких електроліти поділяються на сильні, слабкі та середньої сили.

Сильні електроліти у розчинах дисоціюють повністю та необоротно і не підлягають закону діючих мас. Для пояснення властивостей сильних електролітів звертаються до таких понять, як уявний ступінь дисоціації, йонна атмосфера, активність, коефіцієнт активності, йонна сила розчину і т. і.

З позицій теорії електролітичної дисоціації властивості кислот, основ і солей одержали нове якісне пояснення.

У розчинах слабких, а також малорозчинних електролітів встановлюється динамічна рівновага, стан якої залежить від певних чинників і зміщується відповідно до принципу Ле-Шательє при введенні у розчин одноіменних йонів.

Реакція середовища у розчині будь-якої речовини характеризується за допомогою водневого показника: у кислих розчинах  $\text{pH} < 7$ , у лужних –  $\text{pH} > 7$ , а в нейтральних  $\text{pH} = 7$ .

Реакції йонного обміну в розчинах електролітів відбуваються тільки у тому випадку, якщо щонайменше один з продуктів виводиться з реакційного середовища у вигляді осаду, газу чи малодисоційованої сполуки.

Солі, до складу яких входить катіон слабкої основи чи аніон слабкої кислоти або обидва разом, у розведених розчинах піддаються гідролізу – оборотній взаємодії складових

частин солі з водою, що приводить до утворення слабких електролітів (слабкої кислоти чи її кислій солі, слабкої основи чи її основної солі) та, як правило, позначається на змінній реакції середовища і рН розчину.

## 9.7 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ»

### 9.7.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Виберіть термін, яким називають речовини з молекулярною кристалічною ґраткою, які не проводять електричний струм у розплавленому стані, проте утворюють йони при взаємодії з полярним розчинником. а) діелектрик; б) істинний електроліт; в) потенційний електроліт; г) кристал.	в) потенційний електроліт
2	Вберіть твердження щодо електролітичної дисоціації. а) розпад істинного електроліту на йони при розчиненні чи розплавленні; б) розпад речовини на йони під впливом електричного струму; в) розклад речовини при нагріванні; г) розклад речовини під дією магнітного поля.	а) розпад істинного електроліту на йони при розчиненні чи розплавленні
3	Виберіть помилкове твердження. а) електроліти – це провідники другого роду; б) у розчинах йони безперервно рухаються; в) дисоціація – це оборотний процес; г) неелектроліти у водних розчинах дисоціюють на йони.	г) неелектроліти у водних розчинах дисоціюють на йони
4	Виберіть твердження, яке характеризує електроліти. а) сполуки з ковалентним неполярним зв'язком; б) провідники першого роду; в) сполуки с ковалентним полярним або йонним зв'язком; г) сполуки с водневим зв'язком.	в) сполуки с ковалентним полярним або йонним зв'язком
5	Виберіть величину, яку використовують як коефіцієнт у розрахунках колігативних властивостей електролітів. а) ізотонічний коефіцієнт; б) ступінь дисоціації; в) константа дисоціації; г) водневий показник.	а) ізотонічний коефіцієнт
6	Виберіть частинки, які містяться у водних розчинах середніх солей. а) катіони Гідрогену і аніони кислотного залишку; б) катіони металічного елемента або амонію та гідроксид-іони; в) тільки гідроксид-іони; г) катіони металічного елемента та аніони кислотного залишку.	г) катіони металічного елемента та аніони кислотного залишку.
7	Виберіть частинки, які містяться у водних розчинах кислот. а) йони металів; б) гідроксид-іони; в) йони гидроксонію; г) гідрид-аніони.	в) йони гидроксонію

8	Виберіть частинки, які містяться у водних розчинах основ. а) йони гідроксонію; б) катіони Гідрогену; в) аніони кислотних залишків; г) гідроксид-іони.	г) гідроксид-іони
9	Виберіть рядок, у якому солі розміщені у послідовності зростання кількості йонів, що утворюються при дисоціації 1 моль речовини. а) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б) $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , $\text{FeCl}_2$ ; в) $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; г) $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .	г) $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
10	Вкажіть, яка кількість катіонів Натрію та ортофосфат-аніонів відповідно утворюється при дисоціації 1 моль $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . а) 3 і 4; б) 3 і 1; в) 1 і 3; г) 1 і 4.	б) 3 і 1
11	Вкажіть чинник, який не впливає на константу дисоціації. а) концентрація; б) температура; в) природа розчинника; г) склад речовини.	а) концентрація
12	Вкажіть кількість ступенів електролітичної дисоціації солі $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ у розведеному водному розчині. а) три; б) дві; в) шість; г) одна.	г) одна
13	Вкажіть кількість ступенів електролітичної дисоціації арсенатної ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) та перйодатної ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) кислот відповідно. а) 3 і 5; б) 3 і 6; в) 4 і 6; г) 4 і 5,	а) 3 і 5
14	Виберіть формулу сильного електроліту. а) $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; б) $\text{H}_3\text{PO}_3$ ; в) $\text{HNO}_3$ ; г) $\text{HNO}_2$ .	в) $\text{HNO}_3$
15	Вкажіть назву величини, яка характеризує здатність електроліту розпадатися на йони і визначається станом рівноваги процесу дисоціації за даної температури. а) ступінь дисоціації; б) константа дисоціації; в) ізотонічний коефіцієнт; г) концентрація.	б) константа дисоціації
16	Виберіть формулу найсильнішого електроліту з хлорних кислот. а) $\text{HClO}$ ; б) $\text{HClO}_2$ ; в) $\text{HClO}_3$ ; г) $\text{HClO}_4$ .	г) $\text{HClO}_4$
17	Виберіть формулу найсильнішого електроліту. а) $\text{CsOH}$ ; б) $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; г) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .	а) $\text{CsOH}$
18	Виберіть схему реакції, яка відбувається у водному розчині необоротно. а) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} \rightarrow$ ; б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KNO}_3 \rightarrow \dots$ ; в) $\text{FeCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ ; г) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \dots$	г) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \dots$
19	Вкажіть частинки, що утворюються в результаті дисоціації солі $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3$ . а) $\text{Cu}^{2+}$ і $\text{NO}_3^-$ ; б) $\text{CuNO}_3^+$ і $\text{OH}^-$ ; в) $\text{CuOH}^+$ і $\text{NO}_3^-$ ; г) сіль не підлягає дисоціації.	в) $\text{CuOH}^+$ і $\text{NO}_3^-$
20	Вкажіть частинки, що утворюються в результаті дисоціації солі $\text{K}_3\text{PO}_4$ . а) $\text{K}^+$ і $\text{KPO}_4^{2-}$ ; б) $\text{K}_2\text{PO}_4^-$ і $\text{PO}_4^{3-}$ ; в) сіль не підлягає дисоціації; г) $\text{K}^+$ і $\text{PO}_4^{3-}$ .	г) $\text{K}^+$ і $\text{PO}_4^{3-}$
21	Вкажіть частинки, що утворюються в результаті дисоціації сульфитної кислоти за I ступенем. а) $\text{H}^+$ і $\text{SO}_3^{2-}$ ; б) $\text{H}^+$ і $\text{HSO}_3^-$ ; в) $\text{H}^+$ і $\text{HSO}_4^-$ ; г) $\text{H}^+$ і $\text{SO}_4^{2-}$ .	б) $\text{H}^+$ і $\text{HSO}_3^-$

22	<p>Виберіть скорочене йонне рівняння реакції, яке відповідає наведеному молекулярному рівнянню.  <math>\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{BaCO}_3</math>?</p> <p>а) <math>2\text{OH}^- + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2</math>;  б) <math>\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}</math>;  в) <math>\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}^+</math>;  г) <math>\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{H}^+</math>.</p>	б) $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
23	<p>Виберіть рядок, у якому містяться тільки формули електролітів.</p> <p>а) <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math>, <math>\text{CH}_3\text{COCl}</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math>;  б) <math>\text{CH}_3\text{COONa}</math>, <math>\text{NaOH}</math>, <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>;  в) <math>\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5</math>, <math>\text{CH}_3\text{OCH}_3</math>, <math>\text{CH}_3\text{Cl}</math>;  г) <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3</math>, <math>\text{CH}_3\text{ONa}</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math>.</p>	б) $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{NaOH}$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$
24	<p>Виберіть пару йонів, які можуть одночасно знаходитися у розчині.</p> <p>а) <math>\text{Fe}^{2+}</math> і <math>\text{Cl}^-</math>; б) <math>\text{Fe}^{2+}</math> і <math>\text{S}^{2-}</math>;  в) <math>\text{Fe}^{2+}</math> і <math>\text{PO}_4^{3-}</math>; г) <math>\text{Fe}^{2+}</math> і <math>\text{CO}_3^{2-}</math>.</p>	а) $\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Cl}^-$
25	<p>Виберіть пару речовин, взаємодію між якими можна відобразити таким скороченим йонним рівнянням:  <math>\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p>а) слабка основа і сильна кислота;  б) сильна основа і слабка кислота;  в) слабка основа і слабка кислота;  г) сильна основа і сильна кислота.</p>	г) сильна основа і сильна кислота
26	<p>Виберіть назву електроліту.</p> <p>а) глюкоза; б) оцтова кислота; в) сахароза; г) етиловий спирт.</p>	б) оцтова кислота
27	<p>Виберіть формулу найслабкішої кислоти, використовуючи значення констант їх дисоціації.</p> <p>а) <math>\text{HIO}_3</math>: <math>K = 1,6 \cdot 10^{-1}</math>;  б) <math>\text{H}_2\text{CO}_3</math>: <math>K_I = 2 \cdot 10^{-4}</math>, <math>K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}</math>;  в) <math>\text{H}_2\text{SO}_3</math>: <math>K_I = 1,7 \cdot 10^{-2}</math>; <math>K_{II} = 6,4 \cdot 10^{-8}</math>;  г) <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math>: <math>K_I = 7,5 \cdot 10^{-3}</math>; <math>K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}</math>; <math>K_{III} = 4,2 \cdot 10^{-13}</math>.</p>	б) $\text{H}_2\text{CO}_3$ : $K_I = 2 \cdot 10^{-4}$ , $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
28	<p>Вкажіть формулу речовини, додавання якої у розчин оцтової кислоти сприятиме послабленню дисоціації кислоти.</p> <p>а) <math>\text{H}_2\text{O}</math>; б) <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math>; в) <math>\text{CH}_3\text{COONa}</math>; г) <math>\text{NaOH}</math>.</p>	в) $\text{CH}_3\text{COONa}$
29	<p>Вкажіть формулу амфотерного гідроксиду.</p> <p>а) <math>\text{NH}_4\text{OH}</math>; б) <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math>; в) <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math>; г) <math>\text{Ba}(\text{OH})_2</math>.</p>	б) $\text{Al}(\text{OH})_3$
30	<p>Вкажіть назву розчину, який практично не змінює рН при додаванні до нього невеличкої кількості сильної кислоти або лугу, а також при розведенні.</p> <p>а) нейтральний; б) кислий;  в) лужний; г) буферний.</p>	г) буферний
31	<p>Виберіть формулу солі та значення її добутку розчинності, у насиченому розчині якої концентрація катіонів <math>\text{Ag}^+</math> буде максимальною.</p> <p>а) <math>\text{DP}(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}</math>; б) <math>\text{DP}(\text{AgBrO}_3) = 6 \cdot 10^{-5}</math>;  в) <math>\text{DP}(\text{AgCN}) = 2 \cdot 10^{-16}</math>; г) <math>\text{DP}(\text{AgCl}) = 5 \cdot 10^{-10}</math>.</p>	в) $\text{DP}(\text{AgCN}) = 2 \cdot 10^{-16}$
32	<p>Вкажіть, як може змінитися значення рН розчину, якщо до лугу додати надлишок кислоти.</p> <p>а) від 9 до 5; б) від 7 до 5;  в) від 7 до 8; г) від 3 до 8.</p>	а) від 9 до 5

33	Вкажіть концентрацію катіонів $H^+$ (моль/л) у 0,01 М розчині хлоридної (соляної) кислоти, якщо ступінь її дисоціації становить 100%. а) 2; б) $2 \cdot 10^{-2}$ ; в) $2 \cdot 10^{-1}$ ; г) $1 \cdot 10^{-2}$ .	г) $1 \cdot 10^{-2}$																																																																																																																											
34	Вкажіть значення рН 0,01 М розчину $HNO_3$ , якщо ступінь її дисоціації становить 100%. а) 1; б) 2; в) 10; г) 12.	б) 2																																																																																																																											
35	Вкажіть значення рН 0,01М розчину КОН якщо ступінь його дисоціації становить 100%. а) 1; б) 2; в) 10; г) 12.	г) 12																																																																																																																											
36	Є два розчини хлоридної кислоти з концентрацією 0,01М и 0,00001М. Вкажіть назву індикатора, який буде матиме різне забарвлення у цих розчинах. а) <b>Фенолфталеїн</b> <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr><th>рН</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td></td><td colspan="7">Безбарвний</td><td></td><td colspan="7">Малиновий</td></tr> </tbody> </table> б) <b>Тимоловий блакитний</b> <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr><th>рН</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td></td><td colspan="7">Жовтий</td><td></td><td colspan="7">Блакитний</td></tr> </tbody> </table> в) <b>Метилловий оранжовий</b> <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr><th>рН</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td></td><td colspan="2">Червоний</td><td></td><td colspan="11">Жовтий</td></tr> </tbody> </table> г) <b>Феноловий червоний</b> <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr><th>рН</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td></td><td colspan="7">Жовтий</td><td></td><td colspan="7">Червоний</td></tr> </tbody> </table>	рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		Безбарвний								Малиновий							рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		Жовтий								Блакитний							рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		Червоний			Жовтий											рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		Жовтий								Червоний							в) метиловий оранжовий
рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14																																																																																																															
	Безбарвний								Малиновий																																																																																																																				
рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14																																																																																																															
	Жовтий								Блакитний																																																																																																																				
рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14																																																																																																															
	Червоний			Жовтий																																																																																																																									
рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14																																																																																																															
	Жовтий								Червоний																																																																																																																				
37	Виберіть правильне твердження щодо розчину, у якому зростає концентрація йонів Гідрогену $H^+$ . а) значення рН зростає; б) концентрація гідроксид-іонів зростає; в) значення рН знижується; г) розчин стає менш кислим.	в) значення рН знижується																																																																																																																											
38	Вкажіть значення концентрації йонів $H^+$ (моль/л) у розчині одноосновної кислоти з рН = 5,0, якщо ступінь її дисоціації становить 100%. а) $1 \cdot 10^{-1}$ ; б) $1 \cdot 10^{-5}$ ; в) 5,0; г) $5 \cdot 10^{-1}$ .	б) $1 \cdot 10^{-5}$																																																																																																																											
39	Вкажіть розчин з найменшим значенням рН. а) 0,01М NaOH; б) 0,01М Ca(OH) <sub>2</sub> ; в) 0,01М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; г) 0,01М HCl.	г) 0,01М HCl																																																																																																																											
40	Виберіть речовини, які необхідно використати для здійснення перетворення за схемою: $Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3$ . а) Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O; б) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NaOH; в) CrCl <sub>3</sub> + NaOH; г) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> OH.	в) CrCl <sub>3</sub> + NaOH																																																																																																																											
41	Виберіть скорочене йонне рівняння реакції, яке відповідає наведеному молекулярному рівнянню. $Fe(OH)Cl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 2NH_4Cl$ ? а) $Fe(OH)^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 2NH_4^+$ ; б) $Fe(OH)Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + 2Cl^-$ ; в) $Fe(OH)^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ ; г) $Fe(OH)^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Fe^{3+} + 3OH^- + 2NH_4^+$ .	а) $Fe(OH)^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 2NH_4^+$																																																																																																																											



42	Вкажіть пару йонів, які не можуть одночасно знаходитися у розчині. а) $\text{Ag}^+$ и $\text{NO}_3^-$ ; б) $\text{Na}^+$ и $\text{SO}_4^{2-}$ ; в) $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{OH}^-$ ; г) $\text{K}^+$ и $\text{S}^{2-}$ .	в) $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{OH}^-$
43	Вкажіть пару йонів, які не можуть одночасно знаходитися у розчині. а) $\text{Ba}^{2+}$ и $\text{Cl}^-$ ; б) $\text{Ba}^{2+}$ и $\text{S}^{2-}$ ; в) $\text{Ba}^{2+}$ и $\text{SO}_4^{2-}$ ; г) $\text{Ba}^{2+}$ и $\text{NO}_3^-$ .	в) $\text{Ba}^{2+}$ и $\text{SO}_4^{2-}$
44	Виберіть пару йонів, що беруть участь у реакції, яка відбувається при зливанні розчинів $\text{AgNO}_3$ та $\text{KCl}$ . а) $\text{K}^+$ и $\text{Ag}^+$ ; б) $\text{K}^+$ и $\text{Cl}^-$ ; в) $\text{K}^+$ и $\text{NO}_3^-$ ; г) $\text{Ag}^+$ и $\text{Cl}^-$ .	г) $\text{Ag}^+$ и $\text{Cl}^-$
45	Виберіть пару речовин, взаємодія між якими у розчині відбувається необоротно. а) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$ ; б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KNO}_3$ ; в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$ ; г) $\text{NaNO}_3 + \text{KOH}$ .	в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$
46	Вкажіть формулу солі, водний розчин якої має лужне середовище а) $\text{NaNO}_3$ ; б) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; в) $\text{AlCl}_3$ ; г) $\text{NH}_4\text{CN}$ .	б) $\text{Na}_2\text{CO}_3$
47	Виберіть формулу солі, яка не підлягає гідролізу. а) $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б) $\text{CuSO}_4$ ; в) $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; г) $\text{AlCl}_3$ .	а) $\text{K}_2\text{SO}_4$
48	Виберіть визначення процесу, який полягає у взаємодії йонів солі зі складовими частинами води, внаслідок чого відбувається утворення слабкого електроліту. а) гідратація; б) гідроліз; в) дисоціація; г) нейтралізація.	б) гідроліз
49	Вкажіть формулу солі, водний розчин якої має кисле середовище а) $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б) $\text{CuSO}_4$ ; в) $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; г) $\text{NaNO}_3$ .	б) $\text{CuSO}_4$
50	Вкажіть формули речовин, які утворюються при зливанні розведених водних розчинів $\text{CuSO}_4$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . а) $\dots \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ; б) $\dots \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaHCO}_3$ ; в) $\dots \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ ; г) $\dots \rightarrow \text{CuCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .	а) $\dots \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
51	Вкажіть формулу основного продукту гідролізу солі $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ за перим ступенем. а) $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; б) $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ ; в) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; г) $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .	б) $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$
52	Вкажіть формулу солі, водний розчин якої має значення $\text{pH} \sim 7$ . а) $\text{NH}_4\text{CN}$ ; б) $\text{AlCl}_3$ ; в) $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; г) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .	г) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
53	Виберіть формулу речовини, додаванням якої до розчину солі $\text{AlCl}_3$ можна посилити гідроліз. а) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б) $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; в) $\text{NaCl}$ ; г) $\text{HCl}$ .	а) $\text{Na}_2\text{CO}_3$
54	Виберіть формулу речовини, додаванням якої до розчину солі $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ можна послабити гідроліз. а) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; б) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; в) $\text{Na}_2\text{S}$ ; г) $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	г) $\text{H}_2\text{SO}_4$
55	Виберіть рядок солей, у якому з кожної наведеної пари: $\text{BeCl}_2$ и $\text{CaCl}_2$ ; $\text{FeCl}_2$ и $\text{FeCl}_3$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; $\text{AlCl}_3$ и $\text{Na}_2\text{SO}_3$ вибрано формулу солі, що сильніше підлягає гідролізу. а) $\text{BeCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{AlCl}_3$ ; б) $\text{CaCl}_2, \text{FeCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{AlCl}_3$ ; в) $\text{CaCl}_2, \text{FeCl}_2, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{AlCl}_3$ ; г) $\text{BeCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{NaAlO}_2$ .	а) $\text{BeCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{AlCl}_3$

56	Виберіть формулу солі, водний розчин якої має найменше значення рН. а) NaCl; б) Ba(CN) <sub>2</sub> ; в) SnCl <sub>2</sub> ; г) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	в) SnCl <sub>2</sub>
57	Виберіть формулу солі, яка підлягає гідролізу повністю (необоротно). а) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; б) K <sub>2</sub> S; в) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; г) Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .	г) Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>

### 9.7.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильні відповіді
1	Виберіть чинники, які впливають на процес дисоціації і на величину ступеня дисоціації $\alpha$ . а) природа речовини і будова молекул; б) температура; в) природа розчинника; г) концентрація.	а) природа речовини і будова молекул; б) температура; в) природа розчинника; г) концентрація
2	Виберіть твердження щодо дисоціації натрій гідроксиду. а) відбувається частково; б) дисоціює повністю; в) кількість йонів Натрію більша, ніж гідроксид-іонів; г) утворюються йони Натрію і гідроксид-іони.	б) дисоціює повністю; г) утворюються йони Натрію і гідроксид-іони
3	Виберіть формули сильних електролітів. а) CH <sub>3</sub> COOH; б) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; в) Mg(OH) <sub>2</sub> ; г) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	б) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; г) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
4	Виберіть формули слабких електролітів. а) NH <sub>4</sub> OH; б) NaOH; в) Mg(OH) <sub>2</sub> ; г) H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .	а) NH <sub>4</sub> OH; в) Mg(OH) <sub>2</sub> ; г) H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
5	Виберіть кислоти, які дисоціюють ступінчасто. а) ортофосфатна; б) нітратна; в) сульфатна; г) сульфідна.	а) ортофосфатна; в) сульфатна; г) сульфідна
6	Виберіть твердження щодо дисоціації ортофосфатної кислоти. а) відбувається ступінчасто; б) дисоціює повністю; в) при дисоціації утворюються йони H <sup>+</sup> ; г) кількість ортофосфат-іонів в розчині більша, ніж йонів H <sup>+</sup> .	а) відбувається ступінчасто; в) при дисоціації утворюються йони H <sup>+</sup>
7	Вкажіть пари йонів. Які не можуть одночасно знаходитися у водному розчині. а) Ag <sup>+</sup> і NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; б) Na <sup>+</sup> і Al <sup>3+</sup> ; в) Fe <sup>2+</sup> і OH <sup>-</sup> ; г) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> і Ba <sup>2+</sup> .	в) Fe <sup>2+</sup> і OH <sup>-</sup> ; г) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> і Ba <sup>2+</sup>
8	Виберіть частинки, що можуть міститися у водному розчині калій хлориду. а) молекули; б) атоми; в) йони; г) колоїдні частинки.	а) молекули; в) йони
9	Виберіть пару речовин, взаємодію між якими можна представити таким скороченим йонним рівнянням: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$ . а) барій оксид і сульфатна кислота; б) барій хлорид і сульфатна кислота; в) барій гідроксид і натрій сульфат; г) барій нітрат і амоній сульфат.	б) барій хлорид і сульфатна кислота; в) барій гідроксид і натрій сульфат; г) барій нітрат і амоній сульфат
10	Виберіть пару йонів, які можуть одночасно знаходитися у розчині а) Fe <sup>2+</sup> і Cl <sup>-</sup> ; б) Fe <sup>2+</sup> і S <sup>2-</sup> ; в) Fe <sup>2+</sup> і PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; г) Fe <sup>2+</sup> і SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	а) Fe <sup>2+</sup> і Cl <sup>-</sup> ; г) Fe <sup>2+</sup> і SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

<b>11</b>	Вкажіть частинки, що можуть утворитися в розчині в результаті дисоціації $\text{NaHCO}_3$ . а) $\text{Na}^+$ , $\text{OH}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ; б) $\text{Na}^+$ , $\text{HCO}_3^-$ ; в) $\text{Na}^+$ , $\text{H}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ; г) $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ .	б) $\text{Na}^+$ , $\text{HCO}_3^-$ ; в) $\text{Na}^+$ , $\text{H}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$
<b>12</b>	Виберіть формули речовин, дисоціація яких відбувається за двома ступенями. а) $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; б) $\text{Na}_2\text{S}$ ; в) $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; г) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .	а) $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; г) $\text{Fe}(\text{OH})_2$
<b>13.</b>	Вкажіть формули гідроксиді, які здатні дисоціювати як кислоти і як основи. а) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; б) $\text{Be}(\text{OH})_2$ ; в) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; г) $\text{NH}_4\text{OH}$ .	б) $\text{Be}(\text{OH})_2$ ; в) $\text{Zn}(\text{OH})_2$
<b>14</b>	Вкажіть чинники, які можуть посилити гідроліз солі. а) підвищення температури; б) зниження температури; в) збільшення концентрації солі; г) зменшення концентрації солі.	а) підвищення температури; г) зменшення концентрації солі
<b>15</b>	Виберіть можливі продукти гідролізу солі по катіону. а) катіони Гідрогену; б) малодисоційовані йони або молекули; в) молекули води; г) сильні електроліти.	а) катіони Гідрогену; б) малодисоційовані йони або молекули
<b>16</b>	Вкажіть чинники, які можуть посилити гідроліз солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . а) додавання $\text{HNO}_3$ ; б) додавання $\text{NaOH}$ ; в) підвищення температури; г) зменшення концентрації солі.	б) додавання $\text{NaOH}$ ; в) підвищення температури; г) зменшення концентрації солі
<b>17</b>	Виберіть твердження щодо гідролізу солі по аніону. а) послаблюється при зниженні температури; б) зростає концентрація йонів Гідрогену; в) зростає концентрація гідроксид-іонів; г) зменшується концентрація гідроксид-іонів.	а) послаблюється при зниженні температури; в) зростає концентрація гідроксид-іонів
<b>18</b>	Виберіть формули речовин, додавання невеличких кількостей яких до розчину цинк сульфату сприятиме послабленню гідролізу $\text{ZnSO}_4$ . а) $\text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в) $\text{NaOH}$ ; г) $\text{ZnCl}_2$ .	б) $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) $\text{ZnCl}_2$
<b>19</b>	Виберіть характеристики сполук, що не підлягають гідролізу. а) солі, утворені сильною основою и сильною двохосновною кислотою; б) солі, утворені сильною основою и слабкою кислотою; в) солі, утворені сильною основою и сильною одноосновною кислотою; г) солі, утворені слабкою основою и сильною кислотою.	а) солі, утворені сильною основою и сильною двохосновною кислотою; в) солі, утворені сильною основою и сильною одноосновною кислотою
<b>20</b>	Виберіть твердження щодо гідролізу солей, утворених слабкою основою и сильною кислотою. а) гідроліз посилюється при розведенні розчину; б) гідроліз не відбувається; в) гідроліз відбувається по аніону; г) гідроліз відбувається по катіону.	а) гідроліз посилюється при розведенні розчину; г) гідроліз відбувається по катіону

21	Виберіть твердження щодо сили кислоти і основи, які утворюють сіль $\text{CuCl}_2$ . а) купрум(I) гідроксид и хлорна кислота; б) сильна основа і слабка кислота; в) слабка основа і сильна кислота; г) купрум(II) гідроксид и хлоридна кислота.	в) слабка основа і сильна кислота; г) купрум(II) гідроксид і хлоридна кислота
22	Виберіть формулу солі, яка утворена слабкою основою і слабкою кислотою. а) $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ; б) $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; в) $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ; г) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .	а) $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ; в) $\text{Cu}(\text{CN})_2$
23	Виберіть твердження щодо гідролізу солі $\text{KCN}$ . а) гідроліз не відбувається; б) гідроліз відбувається за катіоном; в) гідроліз відбувається за аніоном; г) гідроліз послаблюється при охолодженні солі.	в) гідроліз відбувається за аніоном; г) гідроліз послаблюється при охолодженні солі.
24	Виберіть формулу речовини, додавання невеличкої кількості до розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ сприятиме посиленню гідролізу цієї солі. а) $\text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{CrCl}_3$ ; в) $\text{NaOH}$ ; г) $\text{K}_2\text{SO}_4$ .	а) $\text{H}_2\text{O}$ ; в) $\text{NaOH}$
25	Виберіть формулу солі, що не підлягає гідролізу. а) $\text{KCl}$ ; б) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; в) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; г) $\text{NaNO}_3$ .	а) $\text{KCl}$ ; г) $\text{NaNO}_3$
26	Виберіть формулу солі, водний розчин якої має кислу реакцію середовища. а) $\text{K}_2\text{SO}_3$ ; б) $\text{CuSO}_4$ ; в) $\text{K}_2\text{S}$ ; г) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .	б) $\text{CuSO}_4$ ; г) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .
27	Виберіть формулу солі, яка гідролізується по катіону. а) $\text{ZnCl}_2$ ; б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ; в) $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; г) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .	а) $\text{ZnCl}_2$ ; б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
28	Виберіть формулу солі, яка гідролізується за декількома ступенями. а) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ ; б) $\text{NaCN}$ ; в) $\text{NaNO}_3$ ; г) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .	а) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ ; г) $\text{Na}_2\text{CO}_3$
29	Виберіть формулу солі, водний розчин якої має лужну реакцію середовища. а) $\text{K}_2\text{S}$ ; б) $\text{ZnSO}_4$ ; в) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; г) $\text{NaNO}_3$ .	а) $\text{K}_2\text{S}$ ; в) $\text{Na}_2\text{CO}_3$
30	Виберіть формулу амфотерного гідроксиду. а) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; б) $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; г) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .	а) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; г) $\text{Zn}(\text{OH})_2$
31	Виберіть формулу солі, яка підлягає гідролізу за однією стадією. а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; б) $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ; в) $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; г) $\text{NaCN}$ .	б) $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ; г) $\text{NaCN}$
32	Виберіть формулу солі, яка підлягає гідролізу за катіоном і за аніоном. а) $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ ; б) $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; в) $\text{NaNO}_2$ ; г) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .	а) $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ ; г) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
33	Виберіть формули речовин, що утворюються внаслідок гідролізу $\text{NaNO}_2$ . а) $\text{NaOH}$ ; б) $\text{HNO}_2$ ; в) $\text{NaNO}_3$ ; г) $\text{H}_2\text{O}$ .	а) $\text{NaOH}$ ; б) $\text{HNO}_2$
34	Виберіть формули продуктів гідролізу $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . а) $\text{H}^+$ ; б) $\text{HNO}_3$ ; в) $\text{NH}_4\text{OH}$ ; г) $\text{H}_2\text{O}$ .	а) $\text{H}^+$ ; в) $\text{NH}_4\text{OH}$
35	Виберіть формули солей. водні розчини яких мають лужне середовище. а) $\text{NaNO}_3$ ; б) $\text{NaNO}_2$ ; в) $\text{NaCl}$ ; г) $\text{K}_3\text{PO}_4$ .	б) $\text{NaNO}_2$ ; г) $\text{K}_3\text{PO}_4$

36	Виберіть твердження щодо гідролізу $\text{CH}_3\text{COOK}$ . а) зростає концентрація іонів $\text{OH}^-$ ; б) кислотність середовища лишається незмінною; в) збільшується концентрація іонів $\text{H}^+$ ; г) реакція середовища лужна.	а) зростає концентрація $\text{OH}^-$ ; г) реакція середовища лужна
37	Виберіть помилкове твердження. а) гідроліз – це ендотермічна реакція; б) ступінь гідролізу залежить від концентрації; в) ступінь гідролізу не залежить від температури; г) гідроліз – необоротна реакція.	в) ступінь гідролізу не залежить від температури; г) гідроліз – необоротна реакція
38	Виберіть твердження щодо ступеня гідролізу. а) зменшується у міру розведення солі; б) не залежить від природи солі; в) не залежить від температури; г) вимірюється у частках одиниці чи відсотках.	а) зменшується у міру розведення солі; г) вимірюється у частках одиниці чи відсотках
39	Виберіть формулу солі, що не підлягає гідролізу. а) $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б) $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ; в) $\text{KNO}_3$ ; г) $\text{MgSO}_4$ .	а) $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; в) $\text{KNO}_3$
40	Вкажіть назву солі, водний розчин якої має лужне середовище. а) натрій сульфат; б) натрій карбонат; в) натрій нітрат; г) натрій силікат.	б) натрій карбонат; г) натрій силікат
41	Вкажіть формули речовин, що утворюються при зливанні дуже розведених водних розчинів натрій карбонату і алюміній сульфату. а) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; б) $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ; в) $\text{CO}_2$ ; г) $\text{H}_2\text{O}$ .	а) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; в) $\text{CO}_2$

### 9.7.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ.

I. Встановіть відповідність між поняттям та його визначенням:

Шифр	Поняття	Номер відповіді	Визначення	Правильна відповідь
А	Активність	1	Величина, що кількісно характеризує здатність малорозчинних електролітів до розчинення і визначається добутком концентрацій іонів, піднесених до відповідних степенів	А – 2
Б	Константа дисоціації	2	Ефективна концентрація, відповідно до якої електроліт виявляє себе в дії	Б – 3
В	Ступінь дисоціації	3	Константа рівноваги процесу дисоціації слабкого електроліту	В – 4
Г	Добуток розчинності	4	Величина, що визначається відношенням концентрації електроліту, що розпався на йони, до його загальної концентрації у розчині	Г – 1

2. Встановіть відповідність між розчищеною речовиною та її характеристикою у водному розчині:

Шифр	Розчинена речовина	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	Натрій хлорид	1	Електроліт середньої сили	А – 2
Б	Оцтова кислота	2	Сильний електроліт	Б – 3
В	Ортофосфатна кислота	3	Слабкий електроліт	В – 1
Г	Метанол	4	Неелектроліт	Г – 4

3. Встановіть відповідність між формулою сполуки та її характеристикою:

Шифр	Формула сполуки	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	CH <sub>3</sub> COOH	1	Сильна кислота	А – 3
Б	Ba(OH) <sub>2</sub>	2	Сильна основа	Б – 2
В	NH <sub>4</sub> OH	3	Слабка кислота	В – 4
Г	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	Слабка основа	Г – 1

4. Встановіть відповідність між скороченим йонним та молекулярним рівняннями реакцій:

Шифр	Скорочене йонне рівняння	Номер відповіді	Молекулярне рівняння реакції	Правильна відповідь
А	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$	1	$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$	А – 4
Б	$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$	2	$FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + Fe(OH)_2$	Б – 1
В	$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$	3	$Fe(OH)_2 + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + 2H_2O$	В – 2
Г	$Fe(OH)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$	4	$CuSO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + CuCl_2$	Г – 3

5. Встановіть відповідність між складом наведених систем і формою існування їх у водних розчинах:

Шифр	Склад систем	Номер відповіді	Форма існування систем у водних розчинах	Правильна відповідь
А	H <sub>2</sub> O і KCl	1	Виключно у молекулярному вигляді	А – 2
Б	H <sub>2</sub> O і CH <sub>3</sub> OH	2	У вигляді молекул та йонів	Б – 1
В	H <sub>2</sub> O і CH <sub>3</sub> COOH	3	Тільки у вигляді йонів	В – 4
Г	KOH і H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	Переважно у молекулярному вигляді	Г – 3

6. Встановіть відповідність між формулою кислоти та її основністю:

Шифр	Формула кислоти	Номер відповіді	Основність	Правильна відповідь
А	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	Одноосновна	А – 3
Б	CH <sub>3</sub> COOH	2	Двохосновна	Б – 1
В	H <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub>	3	Триосновна	В – 4
Г	H <sub>2</sub> [H PO <sub>3</sub> ]	4	Чотириосновна	Г – 2

7. Встановіть відповідність між формулою солі та її типом:

Шифр	Формула солі	Номер відповіді	Тип солі	Правильна відповідь
А	$(\text{AlOH})\text{SO}_4$	1	Кисла	А – 3
Б	$\text{NaH}_2\text{AsO}_4$	2	Середня	Б – 1
В	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;	3	Основна	В – 4
Г	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$	4	Комплексна	Г – 2

8. Встановіть відповідність між формулою солі та типом гідролізу:

Шифр	Формула солі	Номер відповіді	Тип гідролізу	Правильна відповідь
А	$\text{NaNO}_3$	1	Гідроліз по катіону	А – 4
Б	$\text{Na}_2\text{S}$	2	Гідроліз по аніону	Б – 2
В	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3	Гідроліз по катіону і по аніону	В – 3
Г	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	4	Гідролізу не підлягає	Г – 1

9. Встановіть відповідність між формулою солі та типом гідролізу:

Шифр	Формула солі	Номер відповіді	Тип гідролізу	Правильна відповідь
А	$\text{CuSO}_4$	1	Гідролізу не підлягає	А – 3
Б	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	2	Гідроліз по катіону і по аніону	Б – 4
В	$\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$	3	Гідроліз по катіону	В – 2
Г	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4	Гідроліз по аніону	Г – 1

10. Встановіть відповідність між формулою солі та її складом:

Шифр	Формула солі	Номер відповіді	Склад солі	Правильна відповідь
А	$\text{Al}_2\text{S}_3$	1	Утворена сильною основою та слабкою кислотою	А – 3
Б	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	2	Утворена сильною основою та сильною кислотою	Б – 1
В	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3	Утворена слабкою основою та слабкою кислотою	В – 4
Г	$\text{NaCl}$	4	Утворена слабкою основою та сильною кислотою	Г – 2



## РОЗДІЛ 10 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

- 1 Ступінь окиснення
- 2 Загальні уявлення про окисно-відновні реакції
- 3 Відновлювальна та окиснювальна здатність речовин
  - 3.1 Типові відновники
  - 3.2 Типові окисники
  - 3.3 Окисно-відновна двоїстість
- 4 Рівняння окисно-відновних реакцій
  - 4.1 Метод електронного балансу
  - 4.2 Йонно-електронний метод
  - 4.3 Типи окисно-відновних реакцій
- 5 Напрямок окисно-відновних реакцій
- 6 Розв'язання типових задач
- 7 Висновки
- 8 Тестовий контроль з теми «Окисно-відновні реакції»

У природі та техніці більшість реакцій супроводжується зміщенням чи повним передаванням електронів від одних взаємодіючих частинок до інших. Ці процеси мають надзвичайно важливе значення і уявляють собою особливий вид хімічної взаємодії – окисно-відновні реакції.

**Окисно-відновними** називаються хімічні реакції, які відбуваються зі зміною ступенів окиснення елементів

Як приклад природних окисно-відновних реакцій можна навести процеси фотосинтезу, дихання та метаболізму, що відбуваються в живих організмах. У промисловості на основі окисно-відновних процесів базується безліч технологічних операцій, а саме: добування металів, виробництво кислот, лугів, солей та інших неорганічних і органічних сполук. Окисно-відновні реакції є невід'ємною складовою частиною електрохімічних процесів, що буде розглянуто окремо. Однак, крім позитивного, окисно-відновні реакції можуть інколи мати і негативне значення: і бути причиною великих збитків. Наприклад, корозія металів, лісові пожежі, утворення шкідливих і токсичних речовин внаслідок згоряння палива у процесі роботи ТЕЦ і двигунів внутрішнього згоряння, виробництві певних речовин.

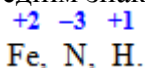
### 10.1 СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ

Під час окисно-відновних реакцій змінюється валентний стан взаємодіючих атомів завдяки перерозподілу електронної густини при утворенні хімічних зв'язків. Внаслідок цього змінюються ступені окиснення атомів.

**Ступінь окиснення** – це умовний заряд атома в молекулі, який визначається, виходячи з припущення, що молекула складається з одноатомних йонів.

При цьому знак заряду гіпотетичного йона встановлюється з урахуванням полярності ковалентного зв'язку та зміщення спільних електронних пар у бік атома більш електронегативного елемента, який набуває від'ємного ступеня окиснення, а атом з меншою

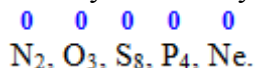
електронегативністю – додатного. Ступінь окиснення записується арабськими цифрами угорі над символом хімічного елемента з попереднім знаком «+» або «-», наприклад,



Слід зазначити, що заряди йонів у сполуках на відміну від ступеня окиснення записуються арабськими цифрами із знаком «+» або «-» після цифри і розміщуються угорі праворуч від символів хімічних елементів, наприклад,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

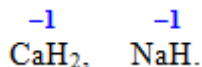
Визначаються ступені окиснення атомів у сполуках, виходячи з певних правил.

Атоми елементів у простій сполуці мають нульовий ступінь окиснення:



Ступінь окиснення Оксигену у складних сполуках дорівнює  $-2$ , за винятком пероксидів ( $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$ ), озонідів ( $\text{KO}_3^{-1/3}$ ), надпероксидів ( $\text{K}_2\text{O}_4^{-1/2}$ ), Оксиген фторидів ( $\text{O}^{+2}\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2^{+1}\text{F}_2$ ).

Гідроген у складних сполуках має ступінь окиснення  $+1$ , крім гідридів активних металів:



Флуор, як найбільш електронегативний елемент, у складних сполуках завжди виявляє ступінь окиснення  $-1$ .

Ступінь окиснення лужних металів у складних сполуках дорівнює  $+1$ , а лужноземельних  $+2$  (рис. 10.1).

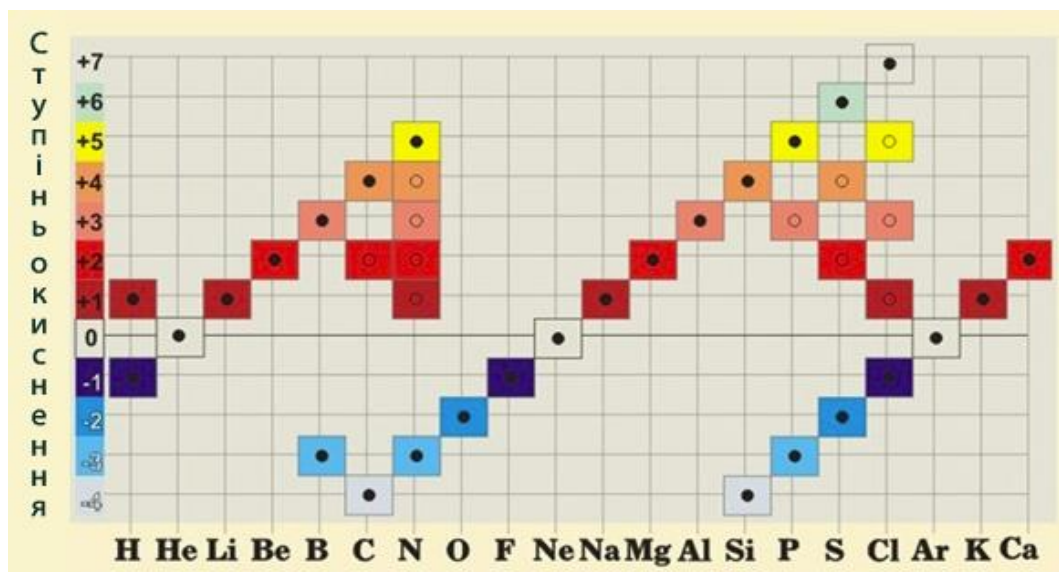


Рисунок 10.1 – Ступені окиснення s- і p-елементів (порядкові номери №№1–20)

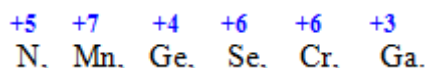
У нейтральних молекулах та кристалах алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю (рис.10.2 а), а у будь-якому йоні – заряду йона (рис.10.2 б). Виходячи з цього, визначаються ступені окиснення атомів усіх елементів у молекулі або йоні. Наприклад, ступені окиснення атомів S і Cr в молекулі  $\text{BaSO}_4$  та йоні  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  можна обчислити за методом простих алгебраїчних рівнянь з одним невідомим:

$$\begin{array}{l} +2 \quad x \quad -2 \\ \text{BaSO}_4 \quad +2 + x + 4 \cdot (-2) = 0, \quad x = -2 - 4 \cdot (-2) = +6, \\ 2x \quad -2 \\ (\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} \quad 2x + 7 \cdot (-2) = -2, \quad x = 1/2 (2 - 7 \cdot (-2)) = +6. \end{array}$$



Рисунок 10.2 – Схема алгоритму визначення невідомого ступеню окиснення на прикладі молекули CO<sub>2</sub> та йона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Вищий (максимальний) ступінь окиснення для більшості елементів, за винятком елементів VIII групи, визначається за номером групи періодичної системи:  $\text{max.ст.ок.} = \text{№ групи}$ . Наприклад, елементи N, Mn, Ge, Se, Cr і Ga розміщуються відповідно у VA-, VIIB-, IVA-, VIA-, VIB- і IIIA-підгрупах, тому для кожного з них максимальний ступінь окиснення є таким:



Однак цьому правилу не підкоряється частина d-елементів (рис.10.3), а також такі р-елементи, над символами яких зазначений максимальний ступінь окиснення:

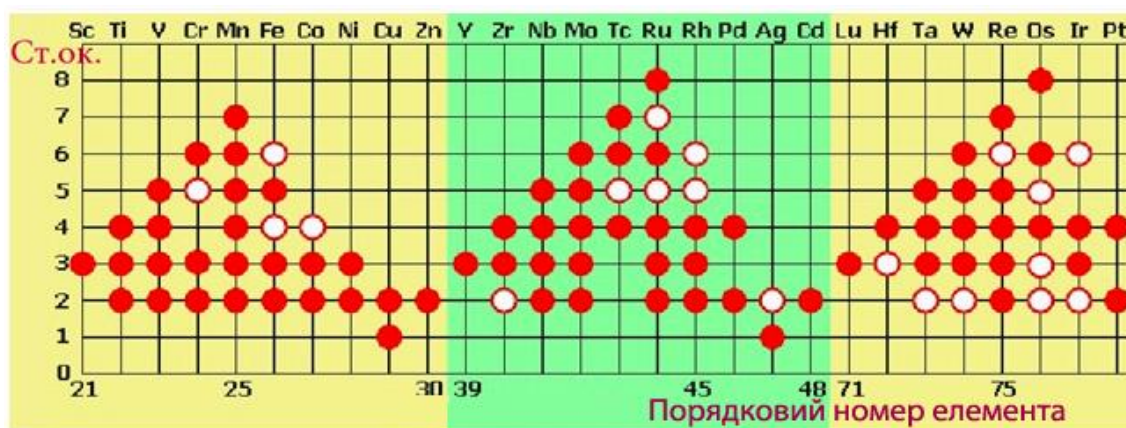
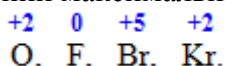
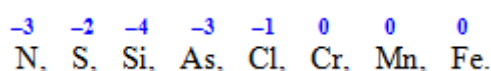


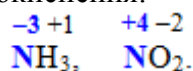
Рисунок 10.3 – Ступені окиснення d-елементів

Нижчий (мінімальний) ступінь окиснення для атомів елементів IVA-VIIA-підгруп розраховується із співвідношення:  $\text{мін.ст.ок.} = (\text{№ групи} - 8)$ , наприклад, Селен є елементом VIA-підгрупи, тому його нижчий ступінь окиснення:  $6 - 8 = -2$ . Для d-елементів нижчий ступінь окиснення дорівнює нулю. Приклади мінімальних ступенів окиснення деяких елементів:

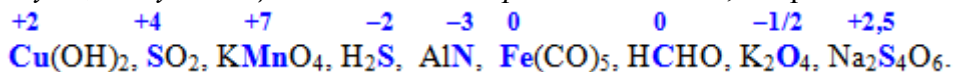


Розглянемо деякі особливості визначення ступеня окиснення на прикладі сполук NH<sub>3</sub> і NO<sub>2</sub>. В амоніаку Нітроген має негативний ступінь окиснення як більш електронегативний елемент

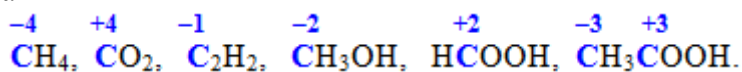
порівняно з Гідрогеном (значення електронегативностей цих елементів складають:  $\chi_N=3,0$  і  $\chi_H=2,1$ ). У Нітроген (IV) оксиді більш електронегативним є Оксиген ( $\chi_O=3,5$ ,  $\chi_N=3,0$ ), тому атом N набуває вже додатного ступеня окиснення:



У цілому ступінь окиснення атомів у сполуках може бути позитивним, негативним, дорівнювати нулю; набувати цілочислових або дробових значень, наприклад:



Ступінь окиснення не слід ототожнювати з валентністю атомів навіть тоді, коли їх абсолютні значення випадково збігаються. Валентність визначається кількістю зв'язків, якими даний атом сполучається з іншими атомами, тому вона не може мати від'ємних значень або дорівнювати нулю. Наприклад, чотиривалентний атом Карбону виявляє різні ступені окиснення у сполуках



Ступінь окиснення також не має нічого спільного з дійсним, або ефективним зарядом атомів у сполуках. Наприклад, у сполуках  $\text{Cr}^{+3}\text{Cl}_3$  і  $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$  атоми Хрому (+3) і Хрому (+6) мають ефективні заряди відповідно +1,2 і 0,2.

Необхідно пам'ятати, що ступінь окиснення є поняттям умовним і певною мірою формальним, однак, не зважаючи на це, воно набуває широкого використання при вивченні окисно-відновних властивостей речовин і при розрахунках коефіцієнтів у окисно-відновних реакціях.

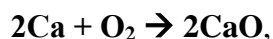
## 10.2 ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ

Більшість хімічних реакцій супроводжується зміною електронної густини або навіть електронних конфігурацій атомів реагуючих речовин, а це, у свою чергу, приводить до змінювання ступенів окиснення елементів.

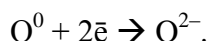
В окисно-відновних реакціях змінювання ступенів окиснення зумовлене *зміщенням електронів* від атомів одного елемента до атомів іншого, але *формально* це *зміщення може вважатися повним переходом електронів* від атомів одного елемента до атомів іншого, наприклад:



Розглянемо горіння металевого кальцію за рівнянням

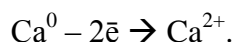


яке супроводжується переходом двох електронів атома Кальцію до атома Оксигену, внаслідок чого утворюються негативно заряджені йони Оксигену, які набувають стабільної електронної конфігурації  $2s^2 2p^6$ :



Атом Кальцію після віддавання двох 4s-електронів теж набуває стабільної електронної конфігурації ( $3s^2 3p^6$ ), перетворюючись у позитивний йон:

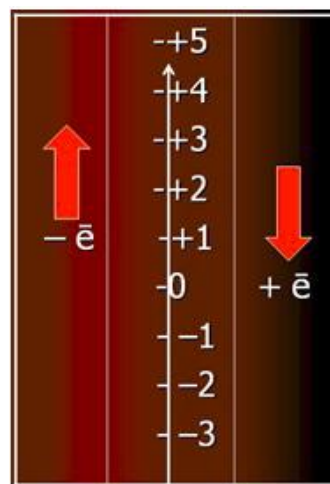
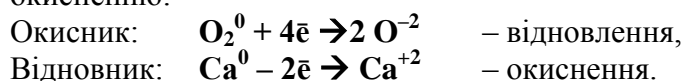




Процес віддавання атомом електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення, називається **окисненням**, а процес приєднання електронів, при якому ступінь окиснення зменшується, – **відновленням**.

Речовина, що містить атоми елемента, які приєднують електрони і зменшують свій ступінь окиснення, називається **окисником**, а речовина, атоми елемента якої віддають електрони і підвищують свій ступінь окиснення, називається **відновником**.

Отже, для розглянутої реакції горіння кальцію речовиною-окисником є кисень, якій відновлюється внаслідок реакції, а речовиною-відновником – кальцій, який піддається окисненню:



Підвищення ступеню окиснення при віддаванні електронів і зниження ступеню окиснення при їх приєднанні зручно уявити, користуючись графічною шкалою (рис.10.4) і пам'ятаючи про негативний заряд самих електронів.

Рисунок 10.4 – Підвищення та зниження ступеню окиснення

Терміни «окиснення» і «відновлення» зберігаються і в тому випадку, коли електрони лише зміщуються від якогось атома (процес окиснення) або до нього (процес відновлення). Обидва процеси є обов'язковими та взаємозалежними складовими однієї загальної реакції і відбуваються одночасно, тому неможливий перебіг відновлення без окиснення і навпаки (рис.10.5).



Рисунок 10.5 – Взаємозалежність процесів окиснення та відновлення

### 10.3 ВІДНОВЛЮВАЛЬНА І ОКИСНЮВАЛЬНА ЗДАТНІСТЬ РЕЧОВИН

Окисно-відновні властивості речовин залежать від багатьох чинників: будови атомів і положення елементів у періодичній системі, а також від значення ступеня окиснення елементів, що входять до складу сполуки (рис.10.6).

Відновлювальні властивості								
Na <sup>0</sup>	Al <sup>0</sup>	Zn <sup>0</sup>	H <sup>0</sup>	Cu <sup>0</sup>	I <sup>0</sup>	Cl <sup>0</sup>	Mn <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>
Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	I <sup>0</sup>	Cl <sup>0</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	O <sup>0</sup>
Окислювальні властивості								

Рисунок 10.6 – Порівняльна шкала для якісного оцінювання окисно-відновних властивостей деяких катіонів і аніонів

У малих періодах із зростанням порядкового номера елемента зменшується атомний радіус, а кількість валентних електронів на зовнішньому шарі збільшується, тому послаблюється здатність атома віддавати електрони і, навпаки, посилюється здатність приєднувати їх, тобто *відновні властивості зменшуються, а окисні – зростають*.

У головних підгрупах у міру збільшення заряду ядра зростає як кількість електронних шарів, так і радіус атома, зовнішні електрони розміщуються все далі від ядра і дужче екрануються внутрішніми електронними шарами. Через те полегшується віддавання електронів (отже, *посилюється відновна активність*) і ускладнюється їх приєднання (*послаблюються окисні властивості атомів елементів*).

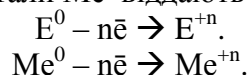
#### 10.3.1 ТИПОВІ ВІДНОВНИКИ

До типових відновників належать такі групи сполук.

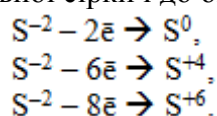
**Нейтральні атоми**, на зовнішньому рівні яких міститься невелика кількість електронів (1-4): метали та деякі неметали (H<sub>2</sub>, B, C, Si). У цій групі відновників особливо важливими є метали ІА-, ІІА-підгруп, Al, Zn, Fe, а також лантаніди і актиноїди. *Відновні властивості металів у реакціях, що протікають у водних розчинах, зменшуються від початку до кінця ряду напруг металів:*

**Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H<sub>2</sub>, Cu, Hg, Ag, Pb, Au.**

У хімічних реакціях неметали E<sup>0</sup> і метали Me<sup>0</sup> віддають електрони і окиснюються за схемою:

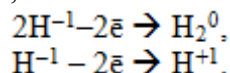


**Негативно заряджені йони неметалів E<sup>n-</sup>**, які здатні віддавати не тільки надлишкові електрони, але і власні електрони зі свого зовнішнього електронного шару. Наприклад, сульфід-іон може окиснюватися до вільної сірки і до більш високих ступенів окиснення:

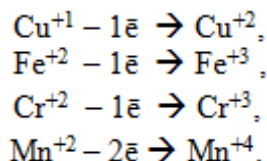


При однаковому негативному заряді відновна властивість йонів зростає із збільшенням атомного радіуса. Так, серед галогенід-іонів відновні властивості посилюються в ряді: Cl<sup>-1</sup>, Br<sup>-1</sup>, I<sup>-1</sup>. Фторид-іон F<sup>-1</sup> відновних властивостей взагалі не виявляє.

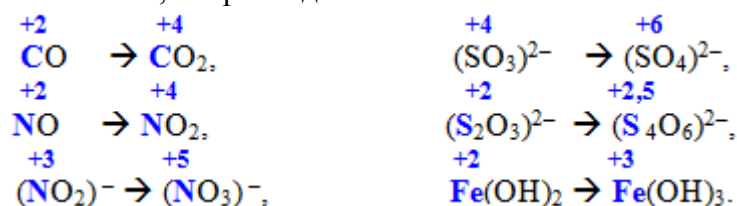
До цієї ж групи відновників належать також гідриди лужних та лужноземельних металів (NaN, CaH<sub>2</sub>), що містять гідрид-іон Н<sup>-1</sup>, який легко окиснюється:



**Йони деяких металів у низьких ступенях окиснення**, які здатні виявляти і більш високі ступені окиснення, наприклад:



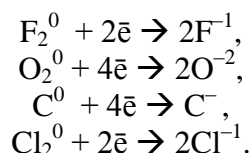
**Складні йони або молекули**, що містять атоми у проміжних ступенях окиснення, теж виявляють відновні властивості, наприклад:



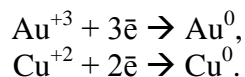
### 10.3.2 ТИПОВІ ОКИСНИКИ

До типових окисників належать такі групи сполук.

**Нейтральні атоми і молекули неметалів.** Найсильніші окисники серед простих речовин містяться у VIIA- і VIA-підгрупах (атоми цих елементів можуть приєднувати відповідно один або два електрони), а найслабкіші – атоми елементів IVA-підгрупи, які до набуття стабільної електронної конфігурації необхідно приєднати аж чотири електрони. У межах однієї підгрупи із зростанням порядкового номера окисні властивості зменшуються, тому *найактивнішим окисником є фтор*.

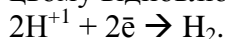


**Позитивно заряджені йони металів**, які здатні приєднувати електрони і відновлюватися. *Окисні властивості йонів металів у реакціях, що перебігають у водних розчинах, зменшуються від кінця ряду напруг до його початку*, тобто найсильнішим окисником серед позитивно заряджених йонів металів є катіони Ауруму (+3):



Якщо металу притаманні змінні ступені окиснення, то його *окиснювальна властивість тим сильніша, чим вищий ступінь окиснення виявляють атоми метала*. Наприклад, Cu<sup>3+</sup> є більш сильним окисником, ніж Cu<sup>2+</sup>.

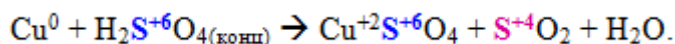
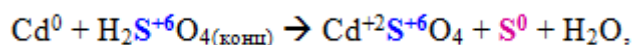
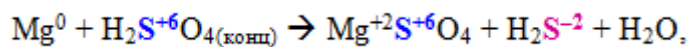
**Позитивно заряджені йони Гідрогену H<sup>+</sup>**, що містяться у розчинах неокиснювальних кислот (наприклад: H<sub>2</sub>SO<sub>4(розв)</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl, HBr, H<sub>2</sub>S, органічні кислоти), виявляють окисні властивості, тому можуть окиснювати метали, які стоять у ряді напруг до водню, а самі при цьому відновлюються:



**Складні молекули чи йони**, що містять атоми елементів у максимальному (або достатньо високому) ступені окиснення: концентровані H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і HNO<sub>3</sub> та їх солі; ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,



$\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  тощо. При цьому глибина і характер відновлення залежать від умов реакції: типу відновника, концентрації реагента, середовища, природи розчинника, температури. Наприклад, концентрована сульфатна кислота може відновлюватися різним чином залежно від положення металу в ряді напруг: *чим активніший метал і чим вища концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тим глибше її відновлення, яке відбувається за однією із схем:*



Розведена нітратна кислота теж може відновлюватися металами до різних продуктів, що містять атоми Нітрогену в невисоких ступенях окиснення, наприклад:  $\text{N}^{+2}\text{O}$ ,  $\text{N}^{+1}_2\text{O}$ ,  $\text{N}^0_2$ ,  $\text{N}^{-3}\text{H}_3$  (або  $\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{N}^{+5}\text{O}_3$ , якщо  $\text{HNO}_3$  береться у надлишковій кількості). У цьому випадку спостерігається зворотна залежність: *чим активніший метал і чим сильніше розведена кислота  $\text{HNO}_3$ , тим глибше вона відновлюється.*

Характер відновлення перманганат-іону залежить від середовища (рис.10.6): в кислому  $\text{MnO}_4^-$  відновлюється до  $\text{Mn}^{+2}$ , у нейтральному – до  $\text{Mn}^{+4}$ , у лужному – до  $\text{Mn}^{+6}$ .




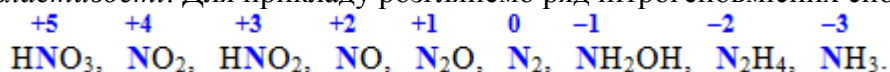
Окисник	Середовище	Відновлена форма	Забарвлення продукта
$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ або в йонній формі $\text{MnO}_4^-$	Кисле середовище, зумовлене наявністю іонів $\text{H}^+$ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	$\text{Mn}^{+2}$ ( $\text{MnSO}_4$ )	Безбарвний розчин 
	Нейтральне середовище, зумовлене наявністю $\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2$	Бурий осад 
	Лужне середовище, зумовлене йонами $\text{OH}^-$ ( $\text{KOH}$ , $\text{NaOH}$ )	$\text{MnO}_4^{2-}$ ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ )	Зелений розчин 

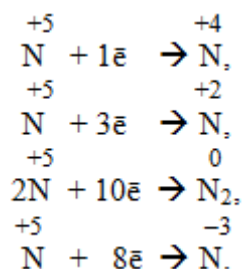
Рисунок 10.7 – Характер відновлення калій перманганату  $\text{KMnO}_4$  залежно від кислотності середовища у розчині

### 10.3.3 ОКИСНО-ВІДНОВНА ДВОЇСТІТЬ

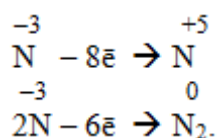
Ступінь окиснення атомів певного елемента у конкретній сполуці суттєво впливає на окисно-відновні властивості. При підвищенні ступеня окиснення збільшується окиснювальна здатність атомів елемента, а при зниженні – навпаки, посилюються відновлювальні властивості. Для прикладу розглянемо ряд нітрогеновмісних сполук:



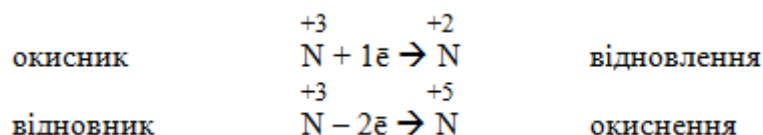
Нітратна кислота  $\text{HNO}_3$ , в якій Нітроген (+5) виявляє максимальний ступінь окиснення, характеризується лише окисними властивостями і може тільки відновлюватися за однією із схем:



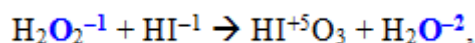
Амоніак  $\text{NH}_3$  містить атоми Нітрогену (-3) у мінімальному ступені окиснення, тому він може бути лише відновником і здатний тільки окиснюватися, наприклад:



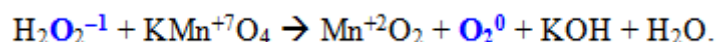
Сполуки, в яких N перебуває у проміжних ступенях окиснення (від +4 до -2), залежно від умов можуть виявляти як окисний, так і відновний характер, тобто окисно-відновну двоїстість:



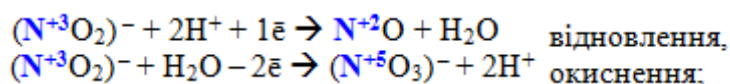
Деякі речовини, що містять атоми елементів у проміжному ступені окиснення, залежно від характеру сполуки, з якою вони взаємодіють, можуть виявляти відновні або окисні властивості. Наприклад,  $\text{H}_2\text{O}_2$  та інші пероксиди з більш сильними відновниками поведуть себе як окисники і відновлюються внаслідок реакції:



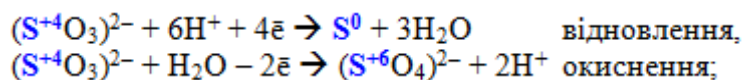
а з більш сильними окисниками – як відновники, що окиснюються під час реакції:



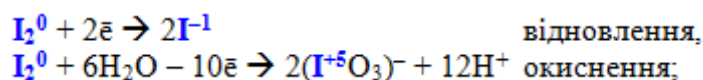
Аналогічні властивості характерні і для багатьох інших сполук: нітритна (азотиста) кислота  $\text{HNO}_2$  та її солі нітрити, до складу яких входить нітрит-іон  $\text{NO}_2^-$ , наприклад:



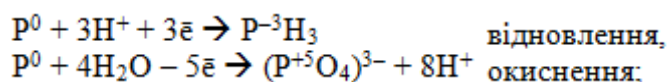
сульфітна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$  та її солі сульфіти, що містять сульфїт-анїон  $\text{SO}_3^{2-}$ :



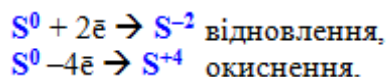
вільні галогени хлор, бром, йод (крім фтору  $\text{F}_2$ ), наприклад, йод:



фосфор:



сірка:



Отже, підсумовуючи розглянуті відомості про окисники та відновники, можна зробити загальний висновок:

Атоми елементів у **найвищих** (максимальних) ступенях окиснення можуть лише приймати електрони і тому в окисно-відновних реакціях виявляють виключно окиснювальні властивості. Наприклад:  $\text{HN}^{+5}\text{O}_3$ ,  $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ ,  $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7$ . Атоми елементів у **найнижчих** (мінімальних) ступенях окиснення можуть лише віддавати електрони і тому виявляють тільки відновлювальні властивості. Наприклад:  $\text{Mg}^0$ ,  $\text{Al}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{N}^{-3}\text{H}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{-2}$ ,  $\text{HCl}^{-1}$ . Атоми елементів, які мають **проміжний** ступень окиснення, можуть як приймати електрони, так і віддавати їх, тому залежно від умов здатні виявляти як окиснювальні, так і відновлювальні властивості. Наприклад:  $\text{N}^{+2}$ ,  $\text{N}^0$ ,  $\text{N}^{+4}$ ,  $\text{S}^{+4}$ ,  $\text{O}^{-1}$ .

## 10.4 РІВНЯННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

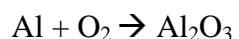
Будь-який окисно-відновний процес можна умовно поділити на дві напівреакції: окиснення і відновлення. Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно оцінити окисно-відновні властивості реагентів і визначити речовину-окисник, до складу якої входять атоми елемента у максимальному (або близькому до нього) ступені окиснення, та речовину-відновник, що містить атоми елемента в низькому ступені окиснення. Далі виходячи з хімічного характеру кожного з цих елементів, слід спрогнозувати склад сполук, що утворюються внаслідок напівреакцій окиснення та відновлення, а також склад побічних продуктів, і розставити коефіцієнти.

При складанні окисно-відновних реакцій застосовують два методи: електронного балансу та йонно-електронний. Обидва методи ґрунтуються на умові:

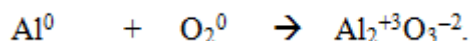
*в окисно-відновних реакціях кількість електронів, що віддає відновник, повинна дорівнювати кількості електронів, яку приймає окисник.*

### 10.4.1 МЕТОД ЕЛЕКТРОННОГО БАЛАНСУ

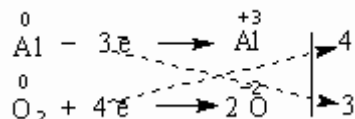
Досить велику кількість окисно-відновних реакцій неможливо урівняти простим підбором коефіцієнтів, тому частіше звертаються до *метода електронного балансу*. Для прикладу запишемо схему взаємодії між алюмінієм і киснем:



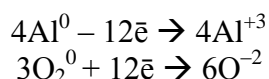
Оскільки баланс – це рівність, необхідно зрівняти кількість електронів, що віддає відновник, з кількістю електронів, що приєднує окисник. Для цього спочатку визначають ступені окиснення елементів до і після реакції:



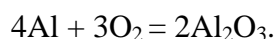
З порівняння ступенів окиснення видно, що атоми Al віддають електрони і набувають позитивного ступеня окиснення, а атоми O, навпаки, приєднують електрони і набувають негативного ступеня окиснення. Щоб одержати ступінь окиснення +3, атом Алюмінію повинний віддати три електрони, а двом атомам Оксигену для досягнення ступеня окиснення –2 необхідно прийняти чотири електрони, як показано на схемі:



Щоб кількості прийнятих і відданих електронів зрівнялися, кожний член першої напівреакції необхідно помножити на 4, а другої – на 3, внаслідок чого кількість електронів в обох випадках стає рівною 12:

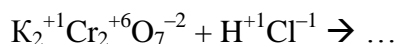


Отже, електронний баланс досягнуто і одночасно зрівнялися кількості атомів кожного елемента до і після реакції. Після цього одержані коефіцієнти переносять у рівняння реакції:

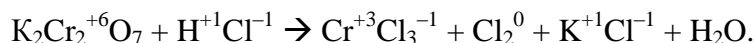


**Алгоритм методу електронного балансу** розглянемо докладніше на іншому прикладі – взаємодії калій дихромату з концентрованою соляною (хлоридною) кислотою.

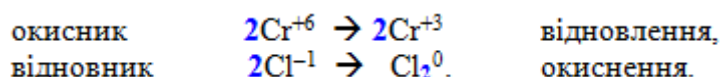
Записують у молекулярній формі реагуючі речовини, вказуючи ступені окиснення всіх елементів:



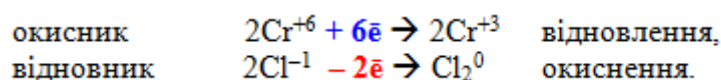
Визначають, яка сполука виступатиме у ролі окисника, а яка – відновника. У наведеному прикладі  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  містить Хром (+6) у максимальному ступені окиснення, тому він може бути тільки окисником, який у кислому середовищі звичайно відновляється до  $\text{Cr}^{+3}$ . А сполука HCl, в якій Хлор (–1) виявляє мінімальний ступень окиснення, буде відновником. Найімовірніше, що Хлор (–1) окиснюється до вільного хлору. Очевидно, що продуктами реакції будуть такі речовини:



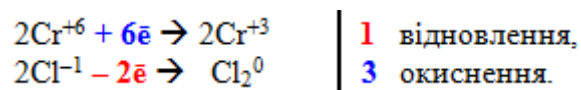
Зазначають елементи із змінними ступенями окиснення, вказуючи елемент-окисник і елемент-відновник. При цьому враховують кількість атомів кожного елемента, що міститься у сполуці. Оскільки  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  має два атоми Хрому (+6), то згідно із законом збереження маси і утворюватися будуть два атоми Хрому, але вже в іншому ступені окиснення, що обов'язково відображається коефіцієнтами. Подвоєння кількості атомів за допомогою індексів застосовується тільки у випадку простої речовини:



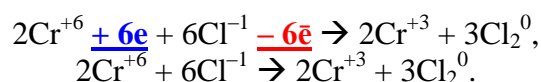
Розраховують загальні кількості електронів, що приймають атоми окисника і віддають атоми відновника:



Підбирають множники (основні коефіцієнти) для обох напівреакцій так, щоб після множення на них кількість електронів, які приймає окисник, дорівнювала кількості електронів, які віддає відновник. У схемі електронного балансу ці множники записуються за вертикальною рисою напроти відповідних напівреакцій:



Помножують кожний член обох напівреакцій на знайдені основні коефіцієнти. Після цього складають рівняння напівреакцій та скорочують кількість електронів:



Переносять одержані коефіцієнти у схему окисно-відновної реакції:



Визначають коефіцієнти для тих речовин, атоми яких не змінили своїх ступенів окиснення. Слід звернути увагу, що не всі атоми Хлору хлоридної кислоти відновлюються до  $\text{Cl}_2$ , частина їх витрачається на утворення солей  $\text{CrCl}_3$  і  $\text{KCl}$ , тому коефіцієнт перед  $\text{HCl}$  повинен ураховувати й ті атоми Хлору, які не змінили ступеня окиснення:

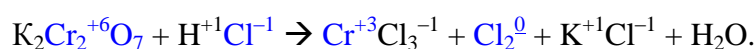


#### **10.4.2 ЙОННО-ЕЛЕКТРОННИЙ МЕТОД**

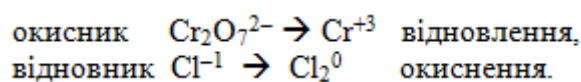
В основі йонно-електронного метода теж лежить принцип балансу електронів і однакової кількості атомів кожного елемента у лівій та правій частинах рівнянь окиснення та відновлення. Однак при складанні напівреакцій спираються на кількість не окремих атомів, а на кількість йонів і молекул, до складу яких входять атоми елементів зі змінними ступенями окиснення. Оскільки йони і молекули найчастіше містять атоми  $\text{O}$  і  $\text{H}$ , то для зрівнювання кількості атомів Оксигену і Гідрогену зліва і справа дописують формули йонів  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  або молекули  $\text{H}_2\text{O}$ .

Розглянемо йонно-електронний метод на прикладі взаємодії калій дихромату з концентрованою соляною (хлоридною) кислотою.

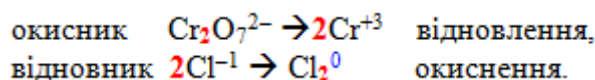
Визначають ступені окиснення атомів елементів і виділяють формули тих йонів і молекул (якщо сполука не дисоціює на йони), що містять атоми елементів зі змінними ступенями окиснення:



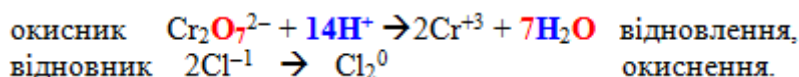
Записують окремо формули йонів-окисників (у нашому прикладі це  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) та йонів-відновників ( $\text{Cl}^{-1}$ ), а після стрілки – формули частинок, що є продуктами процесів відновлення і окиснення:



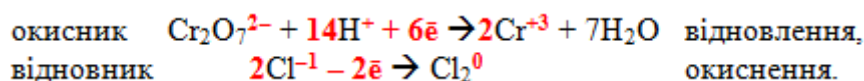
За допомогою проміжних коефіцієнтів зрівнюють ліворуч і праворуч кількості атомів елементів, що змінили ступені окиснення:



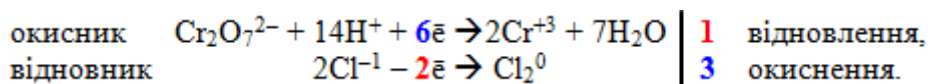
В напівреакції окиснення кількість атомів Хлору в обох частинах рівняння однакова, а в напівреакції відновлення не вистачає семи атомів Оксигену у правій частині, тому там слід дописати  $7\text{H}_2\text{O}$ . Однак при цьому у правій частині рівняння з'являється чотирнадцять атомів Гідрогену, тому зліва дописують  $14\text{H}^+$ :



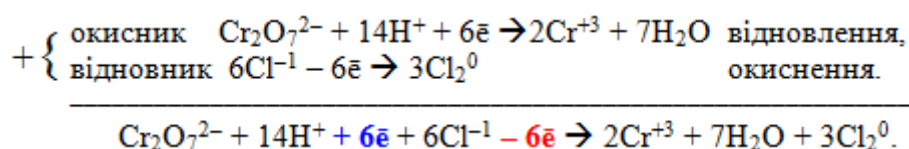
Після зрівнювання кількості атомів всіх елементів слід досягти рівності сумарних зарядів у лівих і правих частинах обох напівреакцій шляхом додавання чи віднімання відповідної кількості електронів:



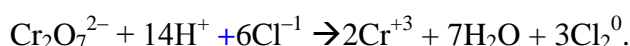
Підбирають множники для обох напівреакцій так, щоб після множення на них кількість електронів, які приймає окисник, дорівнювала кількості електронів, які віддає відновник.



Перемножують на знайдені множники кожний член обох напівреакцій і складають окремо ліві та праві частини:



Після скорочення електронів:



Переносять коефіцієнти у молекулярне рівняння реакції і підбирають необхідні коефіцієнти перед формулами решти речовин (у цьому прикладі –  $\text{KCl}$ ):

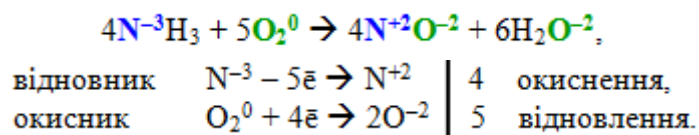


### 10.4.3 ТИПИ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

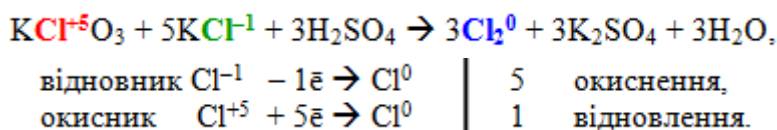
Окисно-відновні реакції поділяють на три основні типи.

**Міжмолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу різних сполук, наприклад:

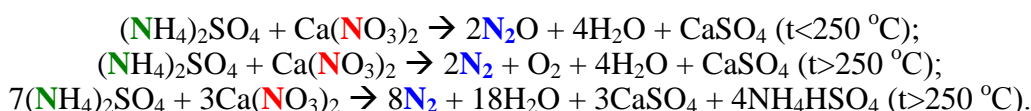




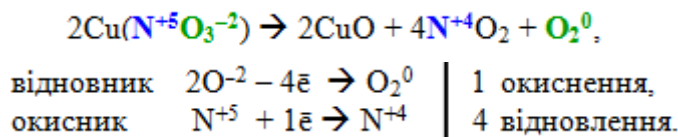
До цього типу належать також реакції *міжмолекулярної конмутації*, що проходять між різними речовинами, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення, наприклад:



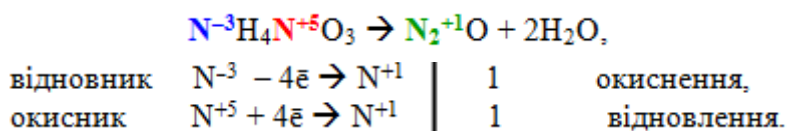
Міжмолекулярна конмутація проходить і при нагріванні амоній сульфату і кальцій нітрату до різних температур:



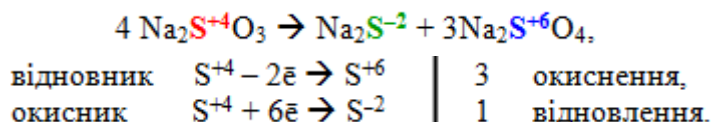
*Внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції*, в яких атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу однієї сполуки, наприклад:



До цього типу належать і реакції *внутрішньомолекулярної конмутації* – розкладання речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення. Як приклад внутрішньомолекулярної конмутації можна навести розкладання амоній нітрату ( $\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{N}^{+5}\text{O}_3$ ), в якому два атоми Нітрогену перебувають у різних ступенях окиснення. Залежно від умов реакція може проходити по-різному. При температурі близько 200 °C вона перебігає за схемою:



*Диспропорціонування (або дисмутації)* – окисно-відновні реакції, які супроводжуються одночасним зменшенням і збільшенням ступеня окиснення атомів одного й того ж самого елемента, що входить до складу молекул однієї сполуки. Реакціям диспропорціонування підлягають лише речовини, що містять атоми елемента у проміжному ступені окиснення, наприклад:



## 10.5 НАПРЯМОК ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Обидва методи – і електронного балансу, і йонно-електронний – дозволяють розставити коефіцієнти і встановити стехіометричні співвідношення між речовинами в окисно-відновних реакціях, але не дають ніяких відомостей про реальну можливість їх

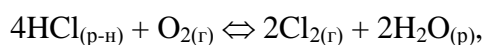


перебігу. На підставі обчислення термодинамічних функцій будь-якої хімічної реакції можна зробити висновок про принципову можливість її самочинного перебігу за умови від'ємного значення енергії Гіббса ( $\Delta G^0 < 0$ ) і напрямом її перебігу. Однак для окисно-відновних реакцій зручніше користуватися електрохімічним методом. Сутьність його полягає у тому, що кожна окисно-відновна система характеризується власним значенням стандартного електродного потенціалу  $\varepsilon^0$  (інколи він позначається іншою грецькою буквою –  $\varphi^0$ ), величини яких наводяться у спеціальній літературі (табл.10.1).

Таблиця 10.1 – Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем

<b>Напівреакція (відновлення окисненої форми)</b>	<b>Стандартний електродний потенціал <math>\varepsilon^0</math>, В</b>
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1,574
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,531
$BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow HBrO + 2H_2O$	+1,495
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,360
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
$O_2^0 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,07
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54
$NO_3^- + 2H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,78
$O_2^0 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,401
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	+0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	+0,15
$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	+0,14
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0,48
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,826
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93

В умовному записі стандартного електродного потенціалу окисно-відновної системи спочатку вказують її окиснену форму, а потім через косу риску – відновлену, не зважаючи на те, якому процесу (окиснення чи відновлення) піддається система. Наприклад, у прямій реакції



окисником є кисень, відновником – хлороводень, а у зворотній реакції окисником є хлор і відновником – вода. Однак і для прямої, і для зворотної реакції стандартні електродні потенціали мають однаковий вигляд:

$$\varepsilon^0(Cl_2/2Cl^-) = 1,36V, \quad \varepsilon^0(O_2^0 + 4H^+/2H_2O) = +1,229V.$$

З позицій електрохімії *можливий самочинний перебіг такої окисно-відновної реакції, для якої електрорушійна сила є додатною*, тобто  $E > 0$ . А ЕРС обчислюється за різницею електродних потенціалів окисника і відновника:

$$E = \varepsilon^0_{\text{окисника}} - \varepsilon^0_{\text{відновника}}.$$

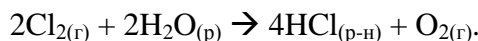
Тоді для прямої реакції, в якій окисником є  $O_2$ , електрорушійна сила дорівнює:

$$E_{\text{прям}} = \varepsilon^{\circ}(\text{O}_2^0 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) - \varepsilon^{\circ}(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) = 1,229 - 1,36 = -0,131\text{В},$$

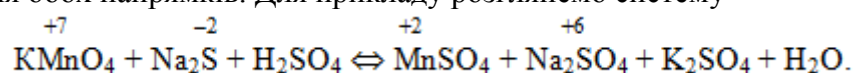
а для зворотної, в якій роль окисника відіграє  $\text{Cl}_2$ , ЕРС становить:

$$E_{\text{звор}} = \varepsilon^{\circ}(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) - \varepsilon^{\circ}(\text{O}_2^0 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) = 1,36 - 1,229 = +0,131\text{В}.$$

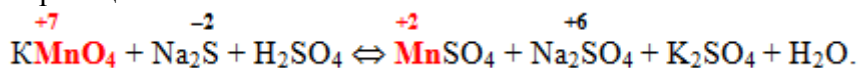
Оскільки додатною є величина ЕРС зворотної реакції, то відбувається саме вона:



Отже, для визначення напрямку перебігу реакції на основі обчислення ЕРС прямої та зворотної реакцій, спочатку необхідно встановити, яка сполука відіграє роль окисника, а яка – відновника для обох напрямків. Для прикладу розглянемо систему



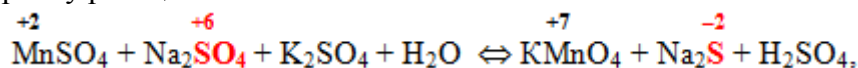
Внаслідок прямої реакції



ступінь окиснення знижується у атомів Мангану (від +7 до +2), тому речовиною-окисником у прямій реакції є Калій перманганат  $\text{KMnO}_4$ , для якого довідкове значення стандартного окисно-відновного потенціалу складає:

$$\varepsilon^{\circ}(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = +1,531\text{В}.$$

Якщо взяти зворотну реакцію



то внаслідок неї ступінь окиснення зменшується у атомів Сульфуру (від +6 до -2), тому речовиною-окисником для зворотної реакції є вже інша сполука – натрій сульфат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , для якого стандартний окисно-відновний потенціал дорівнює:

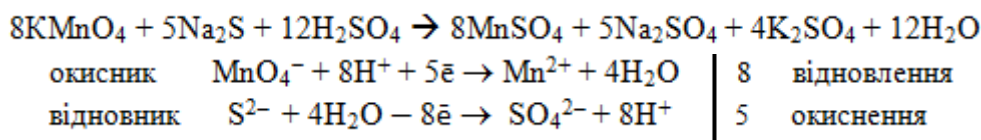
$$\varepsilon^{\circ}(\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ / \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}) = +0,15\text{В}.$$

Тепер необхідно обчислити величини електрорушійної сили для прямої ( $E_{\text{прям}}$ ) та зворотної реакцій ( $E_{\text{звор}}$ ):

$$E_{\text{прям}} = \varepsilon^{\circ}(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) - \varepsilon^{\circ}(\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ / \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}) = 1,531 - 0,15 = 1,481\text{В};$$

$$E_{\text{звор}} = \varepsilon^{\circ}(\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ / \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}) - \varepsilon^{\circ}(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = 0,15 - 1,531 = -1,481.$$

Як видно, значення електрорушійної сили для прямої реакції додатне ( $E_{\text{прям}} > 0$ ), а для зворотної – від'ємне ( $E_{\text{звор}} < 0$ ), тому можна написати відповідне рівняння реакції і розставити коефіцієнти за допомогою йонно-електронного методу:



Таким чином, при визначенні напрямку перебігу реакції в будь-якій окисно-відновній системі слід пам'ятати, що значення термодинамічної функції ( $\Delta G^0 < 0$ ) тільки вказує на можливий напрямок процесу, електрохімічні обчислення ( $E > 0$ ) є справедливими для реакцій у водних розчинах, а остаточний висновок про дійсний перебіг реакції можна зробити тільки беручи до уваги ще й кінетичні закономірності.

## 10.6 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

**Приклад 10.1.** Визначити ступені окиснення елементів в сполуках:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ .

**Розв'язок.** В амоніаку  $\text{NH}_3$  атоми Гідрогену виявляють ступінь окиснення +1, отже, сумарний ступінь окиснення на всіх атомах Гідрогену в сполуці дорівнює:  $+1 \cdot 3 = +3$ . Щоб молекула в цілому була електронейтральною, атом Нітрогену повинний мати ступінь окиснення  $-3$ . Маємо:  $\text{N}^{-3}\text{H}^{+1}_3$ .

У нітроген (IV) оксиді  $\text{NO}_2$  ступінь окиснення Оксигену дорівнює  $-2$ , тоді в сумі на двох атомах Оксигену буде  $-2 \cdot 2 = -4$ , а на Нітрогені – такий же за абсолютною величиною, але протилежний за знаком ступінь окиснення, тобто  $+4$ . Отже:  $\text{N}^{+4}\text{O}_2^{-2}$ .

В нітратній кислоті  $\text{HNO}_3$  ступені окиснення Гідрогену і Оксигену дорівнюють відповідно  $+1$  і  $-2$ , а ступінь окиснення Нітрогену позначимо через  $x$ :  $\text{H}^{+1}\text{N}^x\text{O}_3^{-2}$ . Сумарний ступінь окиснення на трьох атомах Оксигену дорівнює:  $-2 \cdot 3 = -6$ , тоді підраховуємо ступінь окиснення Нітрогену:  $+1 + x - 6 = 0$ , звідки  $x = +5$ . Одержали:  $\text{H}^{+1}\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2}$ .

У натрій гідрогендифосфаті  $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$  постійні ступені окиснення виявляють елементи Na ( $+1$ ), H ( $+1$ ), O ( $-2$ ). У атомів P повинний бути такий ступінь окиснення, який забезпечує електронейтральність всієї молекули. Складаємо просте алгебраїчне рівняння, позначивши через  $x$  ступінь окиснення атома P:  $3 \cdot (+1) + 1 \cdot (+1) + 2x + 7 \cdot (-2) = 0$ , звідки  $2x = +10$ ,  $x = +5$ . Отже, маємо:  $\text{Na}_3^{+1}\text{H}^{+1}\text{P}_2^{+5}\text{O}_7^{-2}$ .

**Приклад 10.2.** Визначити ступені окиснення елементів у йонах:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

**Розв'язок.** При обчисленні невідомого ступеня окиснення в йоні необхідно виходити з правила: алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів у йоні дорівнює його заряду. Тоді для  $\text{NH}_4^+$  маємо:

$x + 4 \cdot (+1) = +1$ , звідки  $x = -3$ . Аналогічно знаходимо ступені окиснення в інших йонах. В  $\text{NO}_3^-$ :

$x + 3 \cdot (-2) = -1$ , звідки  $x = +5$ . В  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ :  $2x + 4 \cdot (-2) = -4$ , звідки  $2x = +4$ ,  $x = +2$ . Таким чином одержали:  $(\text{N}^{-3}\text{H}_4^{+1})^+$ ,  $(\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2})^-$ ,  $(\text{P}_2^{+2}\text{O}_7^{-2})^{4-}$ .

**Приклад 10.3.** Який процес – окиснення чи відновлення – відбувається внаслідок перетворення



**Розв'язок.** Для відповіді визначаємо ступені окиснення Йоду в  $\text{I}_2$  та йоні  $\text{IO}_6^{5-}$ . Вони дорівнюють відповідно 0 і  $+7$ . Видно, що атоми Йоду підвищили ступень окиснення, отже,  $\text{I}_2$  окислився і втратив електрони. Зважаючи на кількість атомів у простій речовини, при складанні напівреакції необхідно подвоїти кількість електронів і кількість атомів йоду в продукті.



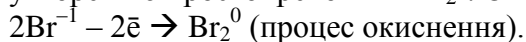
**Приклад 10.4.** Заповнити пропуски у напівреакціях: а)  $\text{As}^{+3} \dots \bar{e} \rightarrow \text{As}^{-3}$ ; б)  $2\text{Br}^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow \dots$

**Розв'язок. а)** У правій та лівій частинах електронного рівняння ( $\text{As}^{+3} \dots \bar{e} \rightarrow \text{As}^{-3}$ ) кількість атомів Арсену однакова, а ступінь окиснення знижується (від  $+3$  до  $-3$ ). Це відбувається у випадку приєднання електронів (процес відновлення). Кількість прийнятих електронів

визначаємо з урахуванням ступенів окиснення атомів As до і після реакції:  $+3 + x\bar{e} = -3$ , звідки  $x\bar{e} = -6$ , а  $x = 6$ . Тоді задана схема має вигляд:



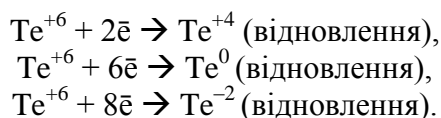
**б)** В лівій частині схеми ( $2\text{Br}^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow \dots$ ) знаходяться два атоми Броду, тому і в правій теж повинно бути стільки ж. Але втрата двох електронів двома атомами  $\text{Br}^{-1}$  (процес окиснення) свідчить про те, що тепер вони набули нульового ступеня окиснення, а це відповідає утворенню простої речовини  $\text{Br}_2^0$ . Отже, схема напівреакції:



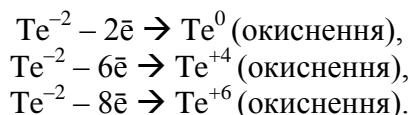
**Приклад 10.5.** На основі обчислень ступенів окиснення Телуру в сполуках  $\text{MgTeO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{TeO}_2$  встановити, які з наведених сполук можуть бути тільки окисниками, які – тільки відновниками, а які здатні до диспропорціонування. Відповідь підтвердити за допомогою електронних рівнянь:

**Розв'язок.** В зазначених сполуках Телуру ступені окиснення інших елементів дорівнюють:  $\text{H}^{+1}$ ,  $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  (оскільки Магній є елементом ІА-підгрупи і має постійний ступень окиснення). Тоді з урахуванням того, що сума ступенів окиснення атомів усіх елементів у нейтральній сполуці повинна дорівнювати нулю, ступені окиснення Телуру будуть такими:  $\text{MgTe}^{+6}\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Te}^{-2}$ ,  $\text{Te}^{+4}\text{O}_2$ . Телур знаходиться у головній підгрупі шостої групи періодичної системи, тому для нього мінімальним є ступінь окиснення  $-2$ , а максимальним –  $+6$ .

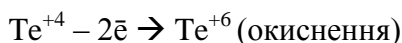
У максимальному ступені окиснення ( $\text{Te}^{+6}$ ) атоми елемента можуть бути тільки окисниками, тобто лише приєднувати електрони і відновлюватися за однією з таких схем:



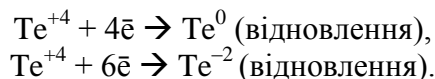
У мініальному ступені окиснення ( $\text{Te}^{-2}$ ), навпаки, атоми елемента можуть бути тільки відновниками – лише віддавати електрони і окиснюватися за однією з таких схем:



У проміжному ступені окиснення ( $\text{Te}^{+4}$ ) атоми елемента можуть бути залежно від умов як окисниками, так і відновниками, та можуть піддаватися реакції диспропорціонування, тобто окиснюватися

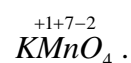


і відновлюватися:



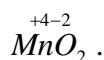
**Приклад 10.6.** Які з наведених речовин:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KI}$  та чому можуть виявляти а) тільки окисні властивості; б) тільки відновні властивості; в) окисно-відновну двоїстість?

**Розв'язок. а)** Визначаємо ступені окиснення атомів елементів у сполуці:



Елемент Mn перебуває у вищому ступені окиснення, який більше не може підвищуватися. Тому атоми  $\text{Mn}^{+7}$  не спроможні віддавати електрони, але здатні приєднувати їх, тобто речовина  $\text{KMnO}_4$  за рахунок  $\text{Mn}^{+7}$  може виявляти тільки окисні властивості;

**б)** визначаємо ступені окиснення елементів в сполуці:



Елемент Mn в сполуці MnO<sub>2</sub> виявляє проміжний ступінь окиснення, тому він здатний як віддавати, так і приєднувати електрони. Отже, ця речовина за рахунок Mn<sup>+4</sup> може виявляти окисно-відновну двоїстість;

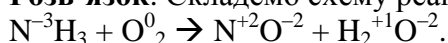
в) визначаємо ступені окиснення елементів у сполуці:



Атоми елемента I знаходяться у нижчому ступені окиснення, тому не можуть знижувати його ще сильніше за рахунок приєднання електронів, але здатні підвищувати ступінь окиснення внаслідок віддавання електронів. Таким чином, речовина KI за рахунок I<sup>-1</sup> може виявляти тільки відновні властивості.

**Приклад 10.7.** Написати рівняння реакції, що відбувається при окисненні амоніаку киснем у присутності каталізатора – Pt, розставити коефіцієнти методом електронного балансу.

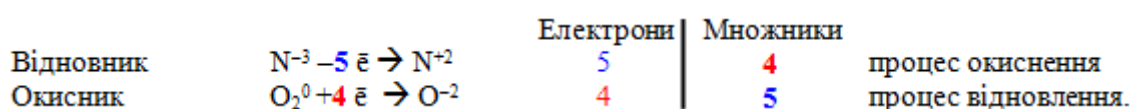
**Розв'язок.** Складемо схему реакції та визначимо ступені окиснення всіх елементів:



Аналізуючи змінення ступенів окиснення на атомах N і O, встановимо, який елемент є відновником, а який – окисником. У сполуці NH<sub>3</sub> атом Нітрогену перебуває в мінімальному ступені окиснення (–3), що свідчить про надлишок електронів, які містяться на зовнішньому енергетичному рівні. Як відомо, атоми у негативному ступені окиснення здатні віддавати електрони. Отже, атом Нітрогену в молекулі N<sup>-3</sup>H<sub>3</sub> буде відновником. Оскільки його ступінь окиснення підвищується від –3 до +2 (в N<sup>+2</sup>O<sup>-2</sup>), Нітроген як відновник віддає 5 електронів.

Кисень O<sub>2</sub><sup>0</sup> – проста речовина, активний неметал, здатний приєднувати електрони, отже кисень – окисник зі ступенем окиснення 0. Після реакції Оксиген в усіх сполуках набуває однакового ступеня окиснення (–2), тобто один атом Оксигену приєднує 2 електрони. Враховуючи, що проста речовина O<sub>2</sub><sup>0</sup> складається з двох атомів O, збільшимо кількість електронів вдвічі.

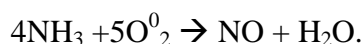
Складемо електронні рівняння напівреакцій окиснення і відновлення і знайдемо найменше спільне кратне для кількості електронів, відданих відновником і прийнятих окисником. Для чисел 5 і 4 воно дорівнює 20. Щоб кількість відданих і приєднаних електронів була однаковою, для них необхідно визначити множники. Для відновника: 20/5=4, а для окисника: 20/4=5. Тоді схема електронного балансу:



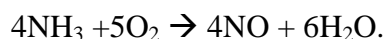
Якщо помножити кожний член обох напівреакцій на знайдені множники, а потім скласти обидві напівреакції (окремо ліві та праві частини), то одержимо:



Скорочуємо електрони і переносимо множники вже у якості основних коефіцієнтів у ліву частину рівняння реакції:



Порівнюючи кількості атомів Нітрогену до і після реакції, встановлюємо, що перед продуктом NO також має бути коефіцієнт 4. Щодо атомів Оксигену, то слід звернути увагу, що після реакції вони входять до складу різних сполук – це необхідно враховувати при розстановці коефіцієнтів:



Останній етап – перевірка кількості атомів Гідрогену, які не змінювали свій ступінь окиснення до і після реакції: до реакції кількість атомів Н дорівнювала  $4 \cdot 3 = 12$ , після реакції  $6 \cdot 2 = 12$ .

Однакова кількість атомів всіх елементів у лівій та правій частинах свідчить, що рівняння окисно-відновної реакції складено вірно.

**Приклад 10.8.** Розставити коефіцієнти і визначити тип окисно-відновної реакції, що проходить за схемою



**Розв'язок.** Спочатку визначимо ступені окиснення всіх елементів в сполуках:



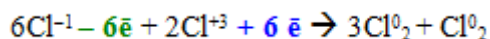
Ступені окиснення змінили атоми одного елемента, що входили до складу різних речовин:  $\text{Cl}^{+3}$  (у сполуці  $\text{HClO}_2$ ) та  $\text{Cl}^{-1}$  (у сполуці  $\text{HCl}$ ). Вони разом утворили один продукт –  $\text{Cl}^0_2$ , тому запропонована реакція належить до типу міжмолекулярної конмутації.

Розставимо коефіцієнти вже відомим методом електронного балансу. Відновник ( $\text{Cl}^{-1}$ ), щоб набути нульового ступеня окиснення, віддає один електрон. Але оскільки внаслідок реакції утворюється проста сполука ( $\text{Cl}^0_2$ ), то кількість вихідних атомів і кількість електронів подвоюється:  $2\text{Cl}^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^0_2$ . Аналогічно необхідно провести подвоювання і в напівреакції відновлення ( $\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$ ) і додати не 3 електрони, а 6, тобто:  $2\text{Cl}^{+3} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^0_2$ .

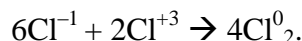
Для знаходження множників у електронному балансі, які зрівнюють загальні кількості відданих (2) і приєднаних (6) електронів, визначаємо найменше спільне кратне: 6. Коефіцієнти дорівнюють частці від ділення найменшого спільного кратного на кількість електронів. Отже, для відновника ( $\text{HCl}^{-1}$ ) маємо:  $6/2 = 3$ , для окисника ( $\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$ ):  $6/6 = 1$ . Початкова схема електронного балансу матиме вигляд:

	Схема	Електрони	Множники	
Відновник	$2\text{Cl}^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^0_2$	2	3	процес окиснення
Окисник	$2\text{Cl}^{+3} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^0_2$	6	1	процес відновлення

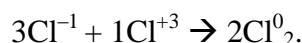
А сумарне рівняння після перемноження кожного члена на відповідні множники і складання напівреакцій виглядає так:



У правій частині продукт повторюється двічі ( $3\text{Cl}^0_2 + \text{Cl}^0_2$ ), тому необхідно скласти його і скоротити електрони:

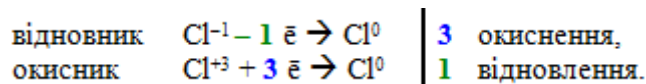


Очевидно, що одержані коефіцієнти потребують скорочення на два:

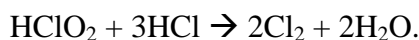


Таким чином, виходячи з наведених викладок, можна прийти до висновку: якщо окисненню та відновленню піддаються атоми одного елемента, що входять до складу різних вихідних реагентів, але утворюють внаслідок реакції єдиний спільний продукт, то немає необхідності

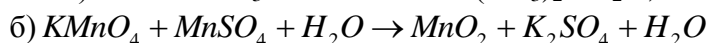
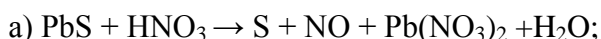
подвоювати кількість атомів в рівняннях електронного балансу. Тому правильнішим буде складання кожної напівреакції з розрахунку тільки на один атом:



Визначені таким шляхом коефіцієнти переносимо у рівняння окисно-відновної реакції. При цьому коефіцієнт 1 не ставиться, а решту коефіцієнтів (перед формулою  $\text{H}_2\text{O}$ ) знаходять методом підбору, аналізуючи кількості атомів Н і О до і після реакції:

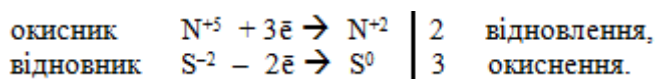
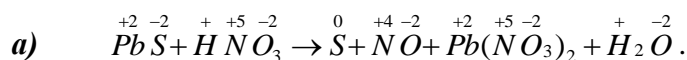


**Приклад 10.9.** На підставі методу електронного балансу розставте коефіцієнти в наведених схемах окисно-відновних реакцій, зазначте окисник і відновник, процеси окиснення та відновлення:



**Розв'язок.** Для того, щоб розставити коефіцієнти у рівнянні хімічної реакції методом електронного балансу дотримуються такого алгоритму:

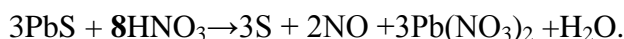
1. Визначають ступені окиснення елементів у речовинах і встановлюють, які елементи змінили свої ступені окиснення.
2. Складають схеми процесів окиснення і відновлення.
3. Підбираючи відповідні множники, зрівнюють кількості відданих та прийнятих електронів – складають електронний баланс.
4. Розставляють коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції, спочатку зрівнюючи кількість атомів елементів, що змінили свої ступені окиснення, потім елементів-металів, елементів-неметалів, серед яких, як правило, кількість атомів Оксигену зрівнюють в останню чергу.



Розставляємо коефіцієнти перед формулами речовин, які містять атоми елементів, що змінили свої ступені окиснення. При цьому враховуємо, що серед продуктів реакції є атоми  $\text{N}^{+4}$  і  $\text{N}^{+5}$ , тобто не всі атоми Нітрогену  $\text{N}^{+5}$  (які знаходяться в лівій частині рівняння) змінили свій ступінь окиснення, тому отриманий за балансом для Нітрогену коефіцієнт 2 ставимо лише перед формулою NO:



Після цього підраховуємо загальну кількість атомів Нітрогену у формулах нітрогеновмісних сполук правої частини рівняння (оскільки у цій частині рівняння коефіцієнти перед сполуками, що містять Нітроген, вже розставлені:  $2\text{NO}$ ,  $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), вона дорівнює 8). Ставимо цей коефіцієнт перед нітратною кислотою:



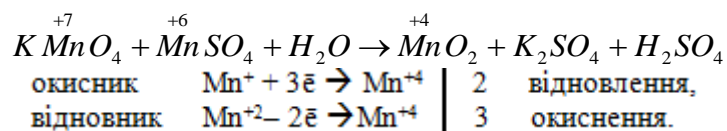
Видно, що кількість атомів Гідрогену в лівій частині рівняння дорівнює 8 (перед формулою  $\text{HNO}_3$ ). Отже, перед формулою  $\text{H}_2\text{O}$  ставимо коефіцієнт 4:



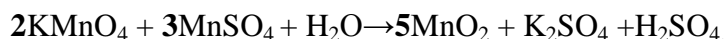


Перевіряємо загальну кількість атомів Оксигену: у лівій та у правій частинах рівняння вона однакова і дорівнює 24. Коефіцієнти у рівнянні хімічної реакції розставлені правильно.

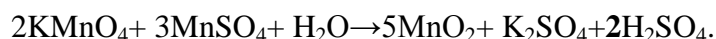
б) Аналіз схеми дозволяє зробити висновок, що ступені окиснення змінюються лише у атомів елемента Мангану, оскільки і в лівій, і в правій частинах рівняння реакції сульфат-іон  $\text{SO}_4^{2-}$  залишається незмінним, а елементи  $K$ ,  $O$ ,  $H$  входять до складу складних речовин і виявляють постійні, характерні для них, ступені окиснення (+1, -2 і +1 відповідно). Тому є необхідність визначати ступінь окиснення лише у елемента  $Mn$ :



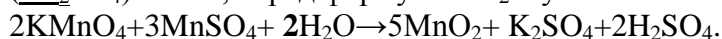
Розставляємо коефіцієнти, починаючи зі сполук, що містять атоми елемента  $Mn$ , який змінив свій ступінь окиснення. В лівій частині схеми перед формулою  $K\overset{+7}{Mn}O_4$ , що містить  $\overset{+7}{Mn}$ , ставимо коефіцієнт 2, а перед формулою  $Mn\overset{+2}{S}O_4$ , що містить  $\overset{+2}{Mn}$ , – коефіцієнт 3. Тоді у правій частині схеми перед формулою  $\overset{+4}{Mn}O_2$ , що містить  $\overset{+4}{Mn}$ , необхідно поставити коефіцієнт 5, який визначається сумою коефіцієнтів, отриманих в електронному балансі для процесів окиснення та відновлення (2+3=5):



Наступним кроком є розстановка коефіцієнтів перед формулами речовин з рештою елементів. Перевіряємо загальну кількість атомів елемента-металу  $K$  у лівій і правій частинах схеми: вона однакова і дорівнює 2. Для оптимізації розстановки коефіцієнтів доречно ті фрагменти формул, що не змінилися протягом реакції, розглядати блоками: у даному випадку – це сульфат-іони  $\text{SO}_4^{2-}$ . Їх кількість у лівій частині схеми дорівнює 3 ( $3\text{MnSO}_4$ ). Однак у правій частині сульфат-іони містяться у двох сполуках ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Щоб тут кількість  $\text{SO}_4^{2-}$  дорівнювала 3, слід поставити коефіцієнт 2 саме перед формулою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а не  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , оскільки кількість атомів елемента  $K$  збільшувати не можна:

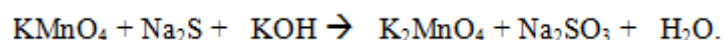


Тепер підраховуємо кількість атомів Гідрогену: у правій частині схеми, вона дорівнює 4 ( $2\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Отже, перед формулою  $\text{H}_2\text{O}$  у лівій частині схеми ставимо коефіцієнт 2:

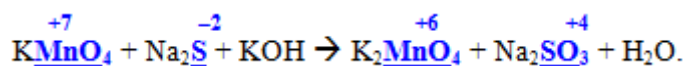


Перевіряємо загальну кількість атомів Оксигену без урахування тих атомів  $O$ , які входять до складу сульфат-іонів: у лівій ( $2\text{KMnO}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ) і у правій ( $5\text{MnO}_2$ ) частинах рівняння вона однакова і дорівнює 10. Отже, коефіцієнти у рівнянні хімічної реакції розставлені правильно.

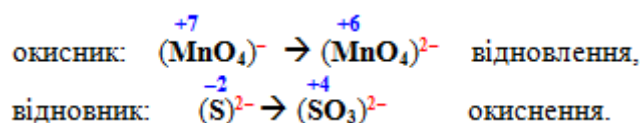
**Приклад 10.10.** За допомогою йонно-електронного методу розставити коефіцієнти в реакції, що проходить згідно із схемою:



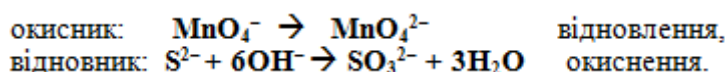
**Розв'язок.** Знаходимо елементи, атоми яких змінили ступінь окиснення, і встановлюємо, до складу яких йонів вони входять:



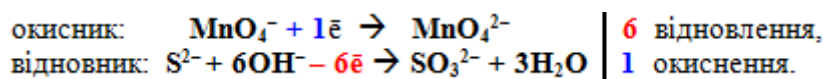
Визначаємо окисник, ступінь окиснення якого знизився, і відновник, який підвищив свій ступінь окиснення:



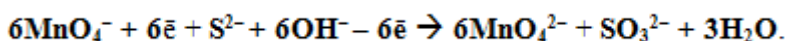
Зрівнюємо кількості атомів O в напівреакції окиснення шляхом додавання іонів  $\text{OH}^-$  і молекул  $\text{H}_2\text{O}$ :



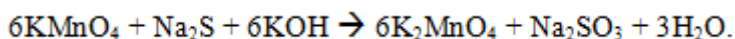
Додаючи або віднімаючи електрони, зрівнюємо заряди у лівій та правій частинах обох напівреакцій і знаходимо множники для електронного балансу:



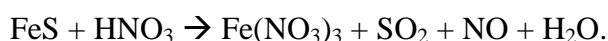
Помножуємо кожний член обох напівреакцій на знайдені множники і складаємо обидві напівреакції:



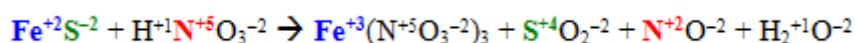
Після скорочення електронів переносимо одержані коефіцієнти в рівняння реакції:



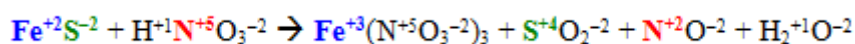
**Приклад 10.11.** Порівняти методи а) електронного балансу і б) йонно-електронний для розстановки коефіцієнтів у рівнянні реакції, що проходить за схемою:

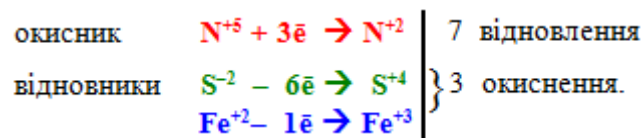


**Розв'язок. а)** Для застосування методу електронного балансу спочатку слід визначити ступені окиснення атомів елементів

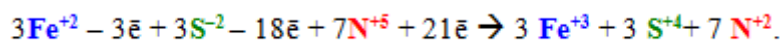


Зрозуміло, що у запропонованій схемі окисно-відновної реакції міститься два відновника:  $\text{Fe}^{+2}$  і  $\text{S}^{-2}$ , які підвищують свої ступені окиснення, і один окисник  $\text{N}^{+5}$ , що знижує ступінь окиснення. Для кожного елемента-відновника необхідно скласти окрему напівреакцію окиснення і підрахувати спільну кількість відданих електронів ( $\text{Fe}^{+2} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ ;  $\text{S}^{-2} - 6\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+4}$ ). Вона дорівнює 7. Саме цю кількість слід урахувувати при знаходженні множника для електронів окисника. Таким чином, електронні рівняння для заданої схеми мають вигляд:

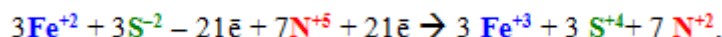




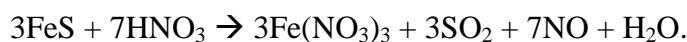
Перемножуючи кожний член всіх напівреакцій на знайдені множники (7 і 3) і послідовно складуючи ліві та праві частини, одержимо:



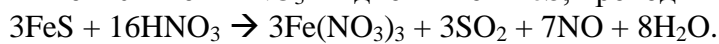
Або після узагальнення всіх електронів, відданих обома відновниками:



Наступний етап – скорочення електронів і перенесення коефіцієнтів, визначених для елементів-відновників і елемента-окисника, в молекулярну схему реакції:



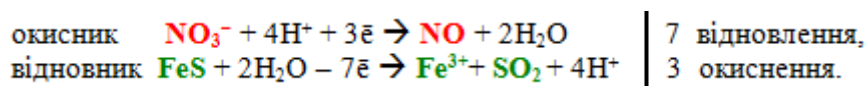
Однак із схеми випливає, що не вся нітратна кислота виступала у ролі окисника, частина  $HNO_3$  витрачалася для зв'язування катіонів  $Fe^{+3}$  у сіль ( $3Fe(NO_3)_3$ ) – на це пішло  $3 \cdot 3 = 9$  моль  $HNO_3$ . Тобто у цілому на взаємодію з 3 моль  $FeS$  витратилося  $7+9=16$  моль  $HNO_3$ . Це число і визначає остаточний коефіцієнт перед формулою  $HNO_3$ , а коефіцієнт перед формулою  $H_2O$  знаходимо за кількістю атомів Н у правій частині рівняння. Отже, окисно-відновна реакція між окисником  $HNO_3$  і відновником  $FeS$ , проходить відповідно до рівняння:



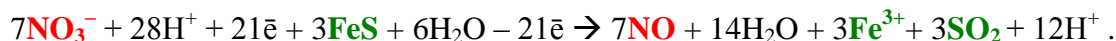
б) Для застосування йонно-електронного методу виділимо у схемі йони і молекули (для тих речовин, що не розкладаються на йони), які містять атоми елементів із змінними ступенями окиснення:



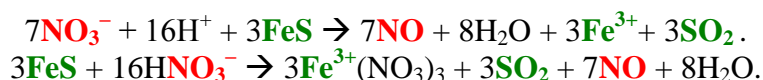
Напівреакції відновлення нітратної кислоти і окиснення Ферум (II) сульфіді матимуть вигляд:



Перемножимо кожний член обох напівреакцій на знайдені множники:

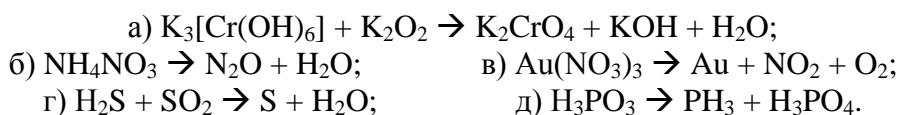


Після скорочення одержуємо коефіцієнти і переносимо їх у молекулярне рівняння реакції:



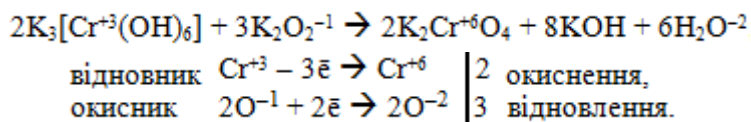
Аналіз методів електронного балансу і йонно-електронного доводить, що зручнішим і більш вдалим є йонно-електронний метод, який дозволяє уникнути зайвих розрахункових операцій.

**Приклад 10.12.** Виходячи із ступенів окиснення атомів елементів у запропонованих схемах, визначити, до якого типу окисно-відновних реакцій належить кожна з них:

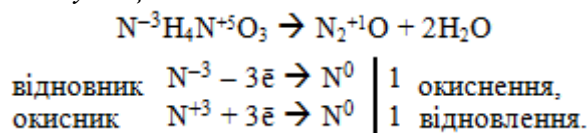


**Розв'язок.** Для встановлення належності окисно-відновної реакції до певного типу необхідно визначити ступені окиснення елементів і проаналізувати, до складу яких речовин входять атоми елементів, що змінили свої ступені окиснення. Для спрощення ходу розв'язування завдань далі будуть вказані ступені окиснення тільки для елементів-окисників і елементів-відновників.

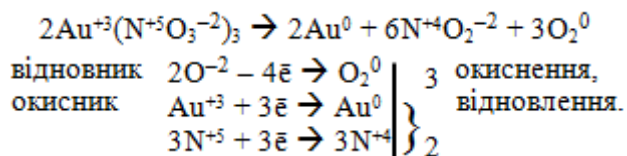
**а)** Елемент-окисник ( $\text{O}^{-1}$ ) і елемент-відновник ( $\text{Cr}^{+3}$ ) входять до складу молекул різних сполук –  $\text{K}_2\text{O}_2$  і  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ , тому тип реакції – міжмолекулярна ОВР:



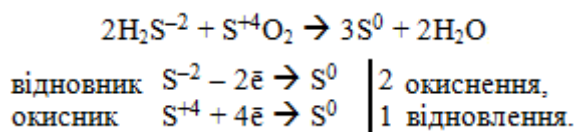
**б)** Елемент-окисник ( $\text{N}^{+5}$ ) і елемент-відновник ( $\text{N}^{-3}$ ) мають різні ступені окиснення, але входять до складу однієї речовини ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), тому реакція проходить за типом внутрішньомолекулярної конмутації:



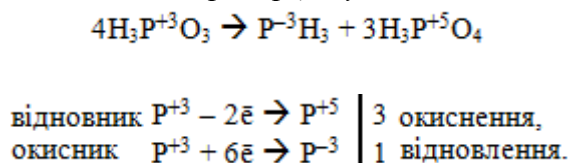
**в)** Елементи-окисники ( $\text{Au}^{+3}$  і  $\text{N}^{+5}$ ) і елемент-відновник ( $\text{O}^{-2}$ ) входять до складу однієї сполуки ( $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ ), але належать до різних елементів, тому тип реакції – внутрішньомолекулярна ОВР:



**г)** Атоми окисника ( $\text{S}^{+4}$ ) і атоми відновника ( $\text{S}^{-2}$ ) входять до складу різних сполук, але належать одному елементу – Сульфуру, тому реакція протікає за типом міжмолекулярної конмутації:



**д)** Атоми окисника ( $\text{P}^{+3}$ ) і атоми відновника ( $\text{P}^{+3}$ ) не тільки входять до складу однієї сполуки ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) і належать до одного елемента – Фосфору, але й виявляють однаковий ступінь окиснення (+3), тому тип цієї ОВР – диспропорціонування:



## 10.7 ВИСНОВКИ

Окисно-відновні реакції супроводжуються зміненням ступенів окиснення у атомів одного чи декількох елементів. Ступінь окиснення – це не реальний, а гіпотетичний заряд на атомі, визначений з припущення, що кожний атом у молекулі знаходиться у вигляді самостійного йона. Для розрахунків ступенів окиснення користуються спеціальними правилами, важливіше з яких полягає у тому, що ступінь окиснення індивідуальних атомів і простих речовин завжди дорівнює нулю. У складних сполуках деякі елементи можуть виявляти постійний ступінь окиснення, наприклад: лужні метали (+1), лужноземельні метали (+2), Алюміній (+3). Але для більшості елементів характерними є змінні ступені окиснення. Окисно-відновні реакції – це нерозривне сполучення процесів окиснення (віддавання електронів) і відновлення (приєднання електронів). Одне неможливе без іншого. Окислювальні та відновлювальні здатності елементів перебувають у прямій залежності від будови атома і величини ступеня окиснення. Атоми одного елемента у максимальному ступеню окиснення можуть бути тільки окисниками, у мінімальному – тільки відновниками, а в проміжному – виявляти окисно-відновну двоїстість і здатність до диспропорціонування. Для розстановки коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції найчастіше застосовують метод електронного балансу, сутність якого зводиться до зрівнювання кількості електронів, відданих відновником і прийнятих окисником. Інколи розстановку коефіцієнтів проводять за допомогою йонно-електронного метода, в якому розглядають не окремі атоми, а йони і молекули, що містять атоми елементів зі змінними ступенями окиснення. Залежно від того, до складу яких вихідних сполук входять атоми елемента-окисника і елемента-відновника, всі окисно-відновні реакції поділяються на три типи: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та диспропорціонування. Перші два типи (міжмолекулярні та внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції) мають окрему групу – реакції конмутації, при яких окисником і відновником виступають атоми одного елемента, що перебувають у різних ступенях окиснення. Напрямок перебігу окисно-відновної реакції можна визначити на основі термодинамічних розрахунків чи при порівнянні стандартних електродних потенціалів відповідних окисно-відновних систем.

## 10.8 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ»

### 10.7.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний.

№	Зміст завдання та варіанти відповідей	Правильна відповідь
I.	Як називається умовний заряд на атомі в молекулі, який визначається на підставі припущення, що всі зв'язки між атомами є йонними? а) заряд йона; б) ступінь окиснення; в) ефективний заряд; г) валентність.	б) ступінь окиснення

2.	<p>Виберіть ознаку окисно-відновної реакції.</p> <p>а) утворення декількох речовин з однієї, яка має складніший склад;</p> <p>б) утворення однієї складної речовини внаслідок сполучення декількох простих сполук;</p> <p>в) змінення ступенів окиснення у атомів одного чи декількох елементів;</p> <p>г) зміцнення зв'язків між атомами.</p>	в) змінення ступенів окиснення у атомів одного чи декількох елементів
3.	<p>Продовжить висловлювання: «Окисником є сполука, що містить атоми, які в окисно-відновних реакціях ...</p> <p>а) знижують свій ступінь окиснення;</p> <p>б) віддають електрони;</p> <p>в) підвищують свій ступінь окиснення;</p> <p>г) окиснюються під час реакції.</p>	а) знижують свій ступінь окиснення
4.	<p>Виберіть рівняння окисно-відновної реакції.</p> <p>а) <math>\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math>;</p> <p>б) <math>\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}</math>;</p> <p>в) <math>\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math>;</p> <p>г) <math>\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4</math>.</p>	в) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
5.	<p>Виберіть твердження щодо процесу відновлення.</p> <p>а) нейтральні атоми перетворюються в негативно заряджені йони;</p> <p>б) нейтральні атоми перетворюються в позитивно заряджені йони;</p> <p>в) позитивний заряд йона підвищується;</p> <p>г) ступінь окиснення зростає.</p>	а) нейтральні атоми перетворюються в негативно заряджені йони
6.	<p>Виберіть твердження щодо процесу окиснення.</p> <p>а) внаслідок реакції змінюється електронна конфігурація атомів;</p> <p>б) ступінь окиснення атомів зростає;</p> <p>в) ступінь окиснення атомів знижується;</p> <p>г) атоми віддають свої валентні електрони.</p>	в) ступінь окиснення атомів знижується
7.	<p>Виберіть рядок, в якому наведені символи тільки тих елементів, що виявляють постійний ступінь окиснення.</p> <p>а) Hg, Cl, O; б) Mn, H, C; в) Ba, F, Cd; г) S, N, Ni.</p>	в) Ba, F, Cd
8.	<p>Вкажіть елементи, атоми яких змінюють свої ступені окиснення внаслідок реакції, що відбувається за схемою:  <math>\text{Zn} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3</math>.</p> <p>а) Zn, N; б) K, H; в) H, O; г) K, O.</p>	а) Zn, N
9.	<p>Вкажіть елементи, атоми яких змінюють свої ступені окиснення внаслідок реакції, що відбувається за схемою:  <math>\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>а) H, N; б) As, N;  в) H, O; г) N, O.</p>	б) As, N
10.	<p>Вкажіть елементи, атоми яких змінюють свої ступені окиснення внаслідок реакції, що відбувається за схемою:  <math>\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p>а) K, O; б) H, O; в) S, H; г) Mn, C.</p>	г) Mn, C
11.	<p>Вкажіть елементи, атоми яких змінюють свої ступені окиснення внаслідок реакції, що відбувається за схемою:  <math>\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{NO} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4</math>.</p> <p>а) K, C, O; б) Na, K, O;  в) Cr, S, N; г) Na, C, O.</p>	в) Cr, S, N

12.	Вкажіть йон, у якому ступінь окиснення Хрому дорівнює +6. а) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ; б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; в) $\text{CrO}_2^-$ ; г) $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ .	б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
13.	Вкажіть йон, у якому ступінь окиснення Йоду дорівнює +7. а) $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ ; б) $\text{IO}_2^-$ ; в) $\text{IO}_3^-$ ; г) $\text{IO}^-$ .	а) $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$
14.	Вкажіть йон, у якому ступінь окиснення Танталу дорівнює +5. а) $\text{TaO}^+$ ; б) $\text{TaO}^{2+}$ ; в) $\text{TaO}_3^-$ ; г) $\text{TaO}_3^{2-}$ .	в) $\text{TaO}_3^-$
15.	Серед наведених речовин вкажіть ті, що в окисно-відновних реакціях можуть бути тільки відновниками. а) $\text{KNO}_2$ ; б) $\text{NH}_3$ ; в) $\text{Cl}_2$ ; г) $\text{H}_2\text{O}_2$ .	б) $\text{NH}_3$
16.	Серед наведених речовин виберіть ті, що в окисно-відновних реакціях можуть виявляти окисно-відновну двоїстість і піддаватися диспропорціонуванню. а) $\text{KMnO}_4$ ; б) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; в) $\text{Na}_2\text{S}$ ; г) $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .	г) $\text{Na}_2\text{SO}_3$
17.	Обчисліть ступені окиснення Фосфору в сполуках $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ ; $\text{Ca}_3\text{P}_2$ а) +3 и -2; б) г) +3 и -4; в) г) +5 и +3; г) +5 и -3.	г) +5 и -3
18.	Обчисліть ступені окиснення Мангану в йонах $\text{Mn}(\text{OH})_2^{2+}$ і $\text{MnO}_4^{2-}$ а) +4 и +6; б) +3 и +7; в) +2 и +4; г) +6 и +4.	+4 и +6
19.	Вкажіть формулу сполуки, у якій Сульфур виявляє свій максимальний ступінь окиснення. а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б) $\text{SOCl}_2$ ; в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .	а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
20.	Вкажіть формулу сполуки, у якій Сульфур виявляє свій мінімальний ступінь окиснення. а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б) $\text{SOCl}_2$ ; в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .	г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
21.	Виберіть сполуку, в якій атоми Нітрогену можуть виявляти тільки окисні властивості. а) $\text{AgNO}_3$ ; б) $\text{N}_2\text{H}_4$ ; в) $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ ; г) $\text{NH}_4\text{OH}$ .	а) $\text{AgNO}_3$
22.	Виберіть сполуку, в якій атоми Оксигену можуть виявляти тільки відновні властивості. а) $\text{O}_3$ ; б) $\text{BaO}_2$ ; в) $\text{KClO}_3$ ; г) $\text{OF}_2$ .	в) $\text{KClO}_3$
23.	Виберіть сполуку, в якій атоми Мангану можуть виявляти тільки окисні властивості. а) $\text{Na}_2\text{MnO}_3$ ; б) $\text{MnO}_3$ ; в) $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ ; г) $\text{CaMnO}_4$ .	в) $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$
24.	Виберіть властивості, які в окисно-відновних реакціях виявляють йони малоактивних металів з максимально високим позитивним зарядом. а) тільки окислювальні; б) тільки відновлювальні; в) окисно-відновна двоїстість; г) стійкість до відновників.	а) тільки окислювальні
25.	Виберіть властивості, які в окисно-відновних реакціях виявляють атоми елементів у проміжних ступенях окиснення. а) тільки окислювальні; б) тільки відновлювальні; в) нейтральне відношення до окисників і відновників; г) окисно-відновну двоїстість.	г) окисно-відновну двоїстість
26.	Вкажіть причину здатності $\text{H}_2\text{O}_2$ та інших пероксидів до окисно-відновної двоїстості та диспропорціонування. а) великою хімічною спорідненістю пероксидів; б) атоми Оксигену перебувають у проміжному ступеню окиснення; в) атоми Гідрогену виявляють ступінь окиснення +1; г) пероксиди є нестійкими сполуками і швидко розкладаються.	б) атоми Оксигену перебувають у проміжному ступеню окиснення



27.	Вкажіть елемент-відновник в реакції, що має схему: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ? а) N; б) H; в) Cr; г) O.	в) Cr
28.	Вкажіть назву процесу, при якому валентні електрони зміщуються від атома, а його ступінь окиснення підвищується. а) окиснення; б) відновлення; в) диспропорціонування; г) йонізація.	а) окиснення
29.	Вкажіть схему процесу окиснення. а) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$ ; б) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ ; в) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ ; г) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$ .	а) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$
30.	Вкажіть схему процесу відновлення. а) $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ; б) $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в) $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ; г) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ .	г) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
31.	Вкажіть схему процесу відновлення. а) $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ; б) $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в) $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ; г) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ .	г) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
32.	Вкажіть схему процесу відновлення. а) $\text{P}^0 \rightarrow \text{PH}_3$ ; б) $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; в) $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3$ ; г) $\text{PH}_3 \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ .	а) $\text{P}^0 \rightarrow \text{PH}_3$
33.	Вкажіть схему процесу відновлення. а) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ ; б) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_3^{2-}$ ; в) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$ ; г) $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ .	в) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$
34.	Вкажіть схему процесу окиснення. а) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$ ; б) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ ; в) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ ; г) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$ .	в) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$
35.	Вкажіть схему, яка відображає процес без зміни ступенів окиснення у атомів елементів. а) $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ; б) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$ ; в) $[\text{CuCl}_4]^- \rightarrow \text{CuCl}_2$ ; г) $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_3$ .	а) $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
36.	Вкажіть схему процесу окиснення. а) $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2$ ; б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ; в) $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4$ ; г) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HCOO}^-$ .	а) $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2$
37.	Вкажіть схему процесу відновлення. а) $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$ ; б) $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ ; в) $\text{HS}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ; г) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$ .	а) $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$
38.	Вкажіть тип ОВР, внаслідок яких ступені окиснення змінюються у атомів тільки одного елемента, що входить до складу однієї сполуки і виявляє один ступінь окиснення. а) диспропорціонування; б) внутрішньомолекулярні ОВР; в) міжмолекулярні ОВР; г) конмутації.	а) диспропорціонування
39.	Вкажіть тип ОВР, внаслідок яких ступені окиснення змінюються в атомів різних елементів, що входять до складу однієї сполуки. а) диспропорціонування; б) внутрішньомолекулярна; в) міжмолекулярна; г) дисмутація.	б) внутрішньомолекулярні

40.	Виберіть властивості, які в окисно-відновних реакціях виявляють атоми елементів у максимальних ступенях окиснення. а) окисно-відновну двоїстість; б) тільки відновлювальні; в) тільки окиснювальні; г) стійкість до окисників.	в) тільки окиснювальні
41.	Вкажіть значення ступенів окиснення, до яких відновлюється Манган(+7), що входить до складу перманганат-іона $MnO_4^-$ , в кислому, нейтральному і лужному середовищі відповідно. а) +2, +4, +6; б) +6, +3, +7; в) +7, +6, +4; г) 0, +3, +5.	а) +2, +4, +6
42.	Виберіть рівняння реакції диспропорціонування. а) $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$ ; б) $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ ; в) $3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$ ; г) $2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O$ .	в) $3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$
43.	Виберіть рівняння реакції диспропорціонування. а) $H_2O + 2F_2 \rightarrow 2HF + OF_2$ ; б) $3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$ ; в) $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$ ; г) $Ba(NO_3)_3 \rightarrow Ba(NO_2)_2 + O_2$ .	б) $3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$
44.	Виберіть рівняння внутрішньомолекулярної окисно-відновної реакції а) $4HMnO_4 \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O$ ; б) $3H_2MnO_4 \rightarrow 2HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O$ ; в) $K_2Cr_2O_7 + 2KOH \rightarrow K_2CrO_4 + H_2O$ ; г) $2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$ .	а) $4HMnO_4 \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O$
45.	Виберіть рівняння реакції міжмолекулярної конмутації. а) $4Cl_2 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaCl_2 + Ca(ClO_2)_2 + 4H_2O$ ; б) $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$ ; в) $3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$ ; г) $2TiCl_3 + H_2O \rightarrow TiOCl_2 + TiCl_2 + 2HCl$ .	б) $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$
46.	Вкажіть тип ОВР, що відбувається за такою схемою: $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ ? а) диспропорціонування; б) внутрішньомолекулярна; в) міжмолекулярна; г) дисмутація.	б) внутрішньомолекулярна
47.	Вкажіть тип ОВР, що відбувається за такою схемою: $H_2MnO_4 \rightarrow HMnO_4 + MnO_2 + H_2O$ ? а) диспропорціонування; б) внутрішньомолекулярні; в) міжмолекулярні; г) конмутації.	а) диспропорціонування
48.	Вкажіть тип ОВР, що відбувається за такою схемою: $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$ ? а) диспропорціонування; б) внутрішньомолекулярна; в) міжмолекулярна; г) конмутація.	в) міжмолекулярна
49.	Вкажіть тип ОВР, що відбувається за такою схемою: $Ba(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + O_2$ ? а) диспропорціонування; б) внутрішньомолекулярні; в) міжмолекулярні; г) розкладання.	б) внутрішньомолекулярна
50.	Вкажіть тип ОВР, що відбувається за такою схемою: $AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + O_2$ ? а) міжмолекулярна; б) конмутація; в) диспропорціонування; г) внутрішньомолекулярна.	г) внутрішньомолекулярна
51.	Вкажіть суму коефіцієнтів у <i>правій частині</i> рівняння окисно-відновної реакції, що відбувається за такою схемою: $AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + O_2$ ? а) 6; б) 7; в) 4; г) 5.	б) 7

52.	Вкажіть суму <i>всіх</i> коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції, що відбувається за такою схемою: $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}?$ а) 36; б) 32; в) 38; г) 34.	а) 36
53.	Вкажіть суму <i>всіх</i> коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції, що відбувається за такою схемою: $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{FeI}_2 + \text{I}_2 + \text{KCl}?$ а) 15; б) 16; в) 17; г) 18.	в) 17
54.	Вкажіть суму <i>всіх</i> коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції, що відбувається за такою схемою: $\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{к}) \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}?$ а) 15; б) 14; в) 12; г) 13.	а) 15
54.	Вкажіть суму <i>всіх</i> коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції, що відбувається за такою схемою: $\text{KCrO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}?$ а) 12; б) 13; в) 14; г) 15.	б) 13
55.	Вкажіть суму <i>всіх</i> коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції, що відбувається за такою схемою: $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}?$ а) 17; б) 15; в) 14; г) 18.	г) 18
56.	Вкажіть суму <i>всіх</i> коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції, що відбувається за такою схемою: $\text{MnO}(\text{OH})_2 + 3\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{HF}?$ а) 16; б) 15; в) 13; г) 12.	б) 15

### 10.7.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильні відповіді
1.	Виберіть твердження стосовно типових окисників. а) всі метали і вільному стані; б) молекули неметалів; в) атоми металів у найвищих ступенях окиснення; г) атоми неметалів у найнижчих ступенях окиснення.	б) молекули неметалів; в) атоми металів у найвищих ступенях окиснення
2.	Виберіть твердження стосовно типових відновників. а) активні метали; б) молекули неметалів; в) атоми металів у найвищих ступенях окиснення; г) атоми неметалів у мінімальних ступенях окиснення.	а) активні метали; г) атоми неметалів у мінімальних ступенях окиснення
3.	Вкажіть формули сполук, у яких Оксиген виявляє ступінь окиснення $-2$ . а) $\text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{H}_2\text{O}_2$ ; в) $\text{SO}_2$ ; г) $\text{OF}_2$	а) $\text{H}_2\text{O}$ ; в) $\text{SO}_2$
4.	Вкажіть формули сполук, у яких Оксиген виявляє ступінь окиснення $-1$ ? а) $\text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{H}_2\text{O}_2$ ; в) $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; г) $\text{OF}_2$	б) $\text{H}_2\text{O}_2$ ; в) $\text{Na}_2\text{O}_2$
5.	Вкажіть, які окисно-відновні властивості може виявляти N у ступені окиснення $+3$ . а) окисні; б) відновні; в) основні; г) не вступає в окисно-відновні реакції.	а) окисні; б) відновні;

6.	Вкажіть формули сполук, у яких Сульфур виявляє ступінь окиснення $-2$ . а) $\text{H}_2\text{S}$ ; б) $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; в) $\text{Na}_2\text{S}$ ; г) $\text{SO}_2$	а) $\text{H}_2\text{S}$ ; в) $\text{Na}_2\text{S}$ ;
7.	Зазначте формули сполук чи іонів, що містять атоми Нітрогену в ступені окиснення $-3$ . а) $\text{NH}_4^+$ ; б) $\text{NH}_2\text{OH}$ ; в) $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; г) $\text{N}_2\text{O}_3$ .	а) $\text{NH}_4^+$ ; в) $\text{NH}_4\text{NO}_3$
8.	Зазначте формули сполук чи іонів, що містять атоми Нітрогену в ступені окиснення $+3$ . а) $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; б) $\text{N}_2\text{O}_3$ ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ ; г) $\text{NO}_3^-$ .	б) $\text{N}_2\text{O}_3$ ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$
9.	Виберіть схему процесу відновлення. а) $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-}$ ; б) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeSO}_4$ ; в) $\text{TiOSO}_4 \rightarrow \text{TiSO}_4$ ; г) $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4$ .	б) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeSO}_4$ ; в) $\text{TiOSO}_4 \rightarrow \text{TiSO}_4$
10.	Виберіть схему процесу відновлення. а) $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_3^-$ ; б) $\text{VCl}_3 \rightarrow \text{VO}_3^-$ ; в) $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{VCl}_2$ ; г) $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}(\text{OH})_2$ .	в) $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{VCl}_2$ ; г) $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}(\text{OH})_2$
11.	Виберіть схему процесу відновлення. а) $2\text{O}^{-1} \rightarrow \text{O}_2^0$ ; б) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ ; в) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ba}_3\text{P}_2$ ; г) $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}$ .	в) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ba}_3\text{P}_2$ ; г) $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}$
12.	Вкажіть сполуку, в якій Селен може виявляти як окисні, так і відновні властивості. а) $\text{H}_2\text{Se}$ ; б) $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ; в) $\text{SeO}_2$ ; г) $\text{CaSeO}_3$ .	в) $\text{SeO}_2$ ; г) $\text{CaSeO}_3$
13.	Виберіть формули типових окисників. а) $\text{H}_2\text{S}$ ; б) $\text{H}_2$ ; в) $\text{Cl}_2$ ; г) $\text{KMnO}_4$ .	в) $\text{Cl}_2$ ; г) $\text{KMnO}_4$
14.	Виберіть формули типових відновників. а) $\text{Mg}$ ; б) $\text{HI}$ ; в) $\text{Cl}_2$ ; г) $\text{KMnO}_4$ .	а) $\text{Mg}$ ; б) $\text{HI}$
15.	Виберіть окисник і відновник у реакції між натрій сульфідом і калій перманганатом у нейтральному середовищі. а) відновник – $\text{Na}_2\text{S}$ ; б) відновник – $\text{KMnO}_4$ ; в) окисник – $\text{Na}_2\text{S}$ ; г) окисник – $\text{KMnO}_4$ .	а) відновник – $\text{Na}_2\text{S}$ ; г) окисник – $\text{KMnO}_4$
16.	Виберіть окисник і відновник у реакції між хлором та водою при нагріванні, що відбувається за такою схемою: $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}_3$ ? а) відновник – $\text{Cl}_2$ ; б) відновник – $\text{O}^{-2}$ ; в) окисник – $\text{Cl}_2$ ; г) окисник – $\text{H}^{+1}$ .	а) відновник – $\text{Cl}_2$ ; в) окисник – $\text{Cl}_2$
17.	Виберіть окисник і відновник у реакції між міддю та сульфатною кислотою $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц), що відбувається за такою схемою: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2$ ? а) відновник – $\text{Cu}^0$ ; б) відновник – $\text{S}^{+6}$ ; в) окисник – $\text{S}^{+6}$ ; г) окисник – $\text{H}^{+1}$ .	а) відновник – $\text{Cu}^0$ ; в) окисник – $\text{S}^{+6}$
18.	Виберіть окисник і відновник у реакції між цинком ( $\text{Zn}$ ) та сульфатною кислотою $\text{H}_2\text{SO}_4$ у реакції, що відбувається за такою схемою: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ ? а) відновник – $\text{Zn}^0$ ; б) відновник – $\text{S}^{+6}$ ; в) окисник – $\text{S}^{+6}$ ; г) окисник – $\text{H}^{+1}$ .	а) відновник – $\text{Zn}^0$ ; г) окисник – $\text{H}^{+1}$
19.	Виберіть окисник і відновник у реакції між хлоридною кислотою ( $\text{HCl}$ ) та калій перманганатом, що відбувається за такою схемою: $\text{HCl} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$ ? а) відновник – $\text{Cl}^{-1}$ ; б) відновник – $\text{Mn}^{+7}$ ; в) окисник – $\text{Mn}^{+7}$ ; г) окисник – $\text{Cl}^{-1}$ .	а) відновник – $\text{Cl}^{-1}$ ; в) окисник – $\text{Mn}^{+7}$ ;

20.	Виберіть окисник і відновник у реакції розкладу натрій сульфіту на натрій сульфід і натрій сульфат, що відбувається за такою схемою: $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ? а) відновник – $\text{Na}^{+1}$ ; б) відновник – $\text{S}^{+4}$ ; в) окисник – $\text{S}^{+4}$ ; г) окисник – $\text{O}^{-2}$ .	б) відновник – $\text{S}^{+4}$ ; в) окисник – $\text{S}^{+4}$
21.	Виберіть окисник і відновник у реакції розкладу гідроген пероксиду на кисень і воду, що відбувається за такою схемою: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ? а) відновник – $\text{H}^{+1}$ ; б) відновник – $\text{O}^{-1}$ ; в) окисник – $\text{O}^{-1}$ ; г) окисник – $\text{H}^{+1}$ .	б) відновник – $\text{O}^{-1}$ ; в) окисник – $\text{O}^{-1}$
22.	Вкажіть формули сполук, якими можна відновити калій перманганат $\text{KMnO}_4$ у кислому середовищі. а) $\text{Na}_2\text{S}$ ; б) $\text{H}_2\text{O}_2$ ; в) $\text{NaI}$ ; г) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .	а) $\text{Na}_2\text{S}$ ; б) $\text{H}_2\text{O}_2$ ; в) $\text{NaI}$
23.	Вкажіть, атоми якого елемента і в якому ступені окиснення є відновниками у реакції, що проходить за схемою: $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$ ? а) $\text{As}^{+3}$ ; б) $\text{S}^{+6}$ ; в) $\text{S}^{-2}$ ; г) $\text{H}^{+1}$ .	а) $\text{As}^{+3}$ ; в) $\text{S}^{-2}$
24.	Атоми якого елемента і в якому ступені окиснення є окисниками у реакції, що проходить за схемою: $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Au} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ? а) $\text{Au}^0$ ; б) $\text{N}^{+4}$ ; в) $\text{Au}^{+3}$ ; г) $\text{N}^{+5}$ .	в) $\text{Au}^{+3}$ ; г) $\text{N}^{+5}$
25.	Виберіть міжмолекулярну окисно-відновну реакцію. а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO} + \text{P}$ ; б) $\text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ; в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; г) $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ .	а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO} + \text{P}$ ; в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
26.	Вкажіть реакцію, у якій гідроген пероксид виявляє окиснювальні властивості. а) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{KOH}$ ; в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; г) $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .	а) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{KOH}$ ; в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
27.	Вкажіть реакцію диспропорціонування. а) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$ ; б) $\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiOCl}_2 + \text{TiCl}_2$ ; в) $\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{OF}_2$ ? г) $\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{HF}$ .	а) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$ ; б) $\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiOCl}_2 + \text{TiCl}_2$
28.	Виберіть внутрішньомолекулярну окисно-відновну реакцію. а) $\text{Cu}(\text{NO}_3) \rightarrow \text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ; б) $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; в) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$ ; г) $\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{O}_2$ .	а) $\text{Cu}(\text{NO}_3) \rightarrow \text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ; г) $\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{O}_2$
29.	Вкажіть тип ОВР реакції, що відбувається за такою схемою: $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ? а) конмутація; б) дисмутація; в) диспропорціонування; г) не належить до ОВР.	б) дисмутація; в) диспропорціонування
30.	Вкажіть тип ОВР реакції, що відбувається при $60 - 70^\circ\text{C}$ згідно із схемою: $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ? а) диспропорціонування; б) міжмолекулярна ОВР; в) внутрішньомолекулярна ОВР; г) конмутація.	в) внутрішньомолекулярна ОВР; г) конмутація

### 10.7.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ.

1. Встановіть відповідність між формулою сполуки і ступенем окиснення центрального атома в молекулі.

Шифр	Формула сполуки	Номер відповіді	Ступінь окиснення	Правильна відповідь
А	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	1	+4	А – 3
Б	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	2	+5	Б – 1
В	$\text{H}_5\text{IO}_6$	3	+6	В – 4
Г	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	4	+7	Г – 2

2. Встановіть відповідність між формулою йона і ступенем окиснення першого атома.

Шифр	Формула йона	Номер відповіді	Ступінь окиснення першого атома в йоні	Правильна відповідь
А	$\text{SiF}_6^{2-}$	1	+3	А – 3
Б	$\text{ReO}_4^-$	2	+5	Б – 4
В	$\text{VO}_2^+$	3	+4	В – 2
Г	$\text{NO}_2^-$	4	+7	Г – 1

3. Встановіть відповідність між типом окисно-відновної реакції та його характеристикою.

Шифр	Тип окисно-відновної реакції	Номер відповіді	Характеристика	Правильна відповідь
А	Міжмолекулярна	1	Ступінь окиснення змінюється у атомів одного елемента, що входить до складу однієї сполуки	А – 2
Б	Внутрішньомолекулярна	2	Ступені окиснення змінюються у атомів різних елементів, що входять до складу різних сполук	Б – 4
В	Диспропорціонування	3	Ступені окиснення змінюються у атомів одного елемента, що входить до складу різних сполук	В – 1
Г	Конмутації	4	Ступені окиснення змінюються у атомів різних елементів, що входять до складу однієї сполуки	Г – 3

### 10.7.4 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ

У завданнях розташуйте певні дії ( поняття, формули, характеристики) у правильній послідовності і оберіть відповідь, у якій наведена ця послідовність.

№	Завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Розташуйте формули сполук у порядку збільшення окиснювальної здатності атомів Оксигену: $O_2$ , $H_2O_2$ , $OF_2$ , $O_3$ . а) $OF_2$ , $H_2O_2$ , $O_3$ ; $O_2$ ; б) $H_2O_2$ , $O_2$ , $OF_2$ , $O_3$ ; в) $OF_2$ , $O_3$ , $O_2$ , $H_2O_2$ ; г) $O_2$ , $H_2O_2$ , $OF_2$ , $O_3$ .	в) $OF_2$ , $O_3$ , $O_2$ , $H_2O_2$
2.	Розташуйте формули сполук у порядку збільшення ступеня окиснення атомів Сульфуру: $SO_2$ , $H_2SO_4$ , $Na_2S_4O_6$ , $H_2S$ . а) $H_2S$ , $Na_2S_4O_6$ , $SO_2$ , $H_2SO_4$ ; б) $Na_2S_4O_6$ , $SO_2$ , $H_2S$ , $H_2SO_4$ ; в) $H_2SO_4$ , $Na_2S_4O_6$ , $SO_2$ , $H_2S$ . г) $SO_2$ , $H_2SO_4$ , $Na_2S_4O_6$ , $H_2S$ .	а) $H_2S$ , $Na_2S_4O_6$ , $SO_2$ , $H_2SO_4$
3.	Розташуйте формули сполук у порядку зростання відновлювальних властивостей Нітрогену: $N_2O_3$ ; $NH_3$ ; $NO$ ; $NH_2OH$ . а) $N_2O_3$ , $NH_3$ , $NO$ , $NH_2OH$ ; б) $N_2O_3$ , $NO$ , $NH_2OH$ , $NH_3$ ; в) $NO$ , $N_2O_3$ , $NH_2OH$ , $NH_3$ ; г) $NH_3$ , $NH_2OH$ , $N_2O_3$ , $NO$ .	б) $N_2O_3$ , $NO$ , $NH_2OH$ , $NH_3$
4.	Розташуйте схеми у порядку зменшення кількості приєднаних електронів: $Bi^0 \rightarrow BiH_3$ ; $PO_4^{3-} \rightarrow PH_3$ , $SO_3^{2-} \rightarrow H_2S$ , $HCO_3^- \rightarrow CO$ . а) $Bi^0 \rightarrow BiH_3$ ; $PO_4^{3-} \rightarrow PH_3$ , $SO_3^{2-} \rightarrow H_2S$ , $HCO_3^- \rightarrow CO$ ; б) $SO_3^{2-} \rightarrow H_2S$ , $HCO_3^- \rightarrow CO$ , $PO_4^{3-} \rightarrow PH_3$ , $Bi^0 \rightarrow BiH_3$ ; в) $HCO_3^- \rightarrow CO$ , $Bi^0 \rightarrow BiH_3$ , $SO_3^{2-} \rightarrow H_2S$ , $PO_4^{3-} \rightarrow PH_3$ ; г) $PO_4^{3-} \rightarrow PH_3$ , $HCO_3^- \rightarrow CO$ , $Bi^0 \rightarrow BiH_3$ , $SO_3^{2-} \rightarrow H_2S$ .	в) $HCO_3^- \rightarrow CO$ , $Bi^0 \rightarrow BiH_3$ , $SO_3^{2-} \rightarrow H_2S$ , $PO_4^{3-} \rightarrow PH_3$
5.	Розташуйте схеми у порядку зменшення кількості відданих електронів: $NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$ , $NaBr \rightarrow NaBrO_2$ , $BiCl_3 \rightarrow BiO^{3-}$ , $H_2S \rightarrow SO_3$ . а) $BiCl_3 \rightarrow BiO^{3-}$ , $H_2S \rightarrow SO_3$ , $NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$ , $NaBr \rightarrow NaBrO_2$ ; б) $H_2S \rightarrow SO_3$ , $BiCl_3 \rightarrow BiO^{3-}$ , $NaBr \rightarrow NaBrO_2$ , $NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$ ; в) $NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$ , $NaBr \rightarrow NaBrO_2$ , $BiCl_3 \rightarrow BiO^{3-}$ , $H_2S \rightarrow SO_3$ ; г) $BiCl_3 \rightarrow BiO^{3-}$ , $NaBr \rightarrow NaBrO_2$ , $NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$ , $H_2S \rightarrow SO_3$ .	г) $BiCl_3 \rightarrow BiO^{3-}$ , $NaBr \rightarrow NaBrO_2$ , $NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$ , $H_2S \rightarrow SO_3$



## РОЗДІЛ 11 ЗАГАЛЬНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

- 1 Початкові поняття електрохімії
- 2 Подвійний електричний шар
- 3 Електродні потенціали
- 4 Електрохімічний ряд напруг металів
- 5 Хімічні джерела електричного струму
  - 5.1 Гальванічні елементи
  - 5.2 Акумулятори
  - 5.3 Паливні елементи
- 6 Електроліз
  - 6.1 Електродні процеси при електролізі водних розчинів електролітів
  - 6.2 Закони електролізу
  - 6.3 Застосування електролізу
- 7 Напряга розкладання. Поляризація
- 8 Приклади розв'язання типових задач
- 9 Висновки
- 10 Тестовий контроль з теми «Загальні основи електрохімії»

### 11.1 ПОЧАТКОВІ ПОНЯТТЯ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Першим поштовхом до розвитку електрохімії, яка пізніше виділилася у самостійну науку, стали досліди Л.Гальвані (1771 р.), який встановив, що при накладанні на препаровану жабу пластинок з двох різних металів, сполучених металевим дротом, відбувається скорочення її м'язів. Потім О.Вольта (1800 р.) сконструював перший мідно-цинковий гальванічний елемент, названий так на честь Л.Гальвані. Подальші електрохімічні дослідження набули ще більшого розмаху після створення В.Рітером простішого акумулятора, за допомогою якого проводилися досліди по розкладанню води на водень і кисень методом електролізу, а також нанесення гальванічних покриттів на метали. На основі цих і багатьох інших експериментів електрохімію почали вважати самостійним розділом хімічної науки, в якому досліджуються процеси окиснення та відновлення, що проходять на просторово розділених електродах і супроводжуються перенесенням йонів й електронів – тобто відбуваються електрохімічні процеси. Тепер електрохімію визначають так:

**Електрохімія** – це наука, що вивчає електрохімічні процеси та фізико-хімічні властивості йонних систем (розчинів, розплавів та твердих електролітів).

Предметом вивчення електрохімії є електрохімічний процес і електрохімічна система.

**Електрохімічними процесами** називаються явища, які відбуваються за участю заряджених частинок на межі поділу фаз між електронними та йонними провідниками.

Електрохімічні процеси умовно поділяються на дві основні групи:  
*перетворення хімічної енергії в електричну*, при якому за рахунок хімічної окисно-відновної реакції виникає різниця потенціалів та виконується робота;  
*перетворення електричної енергії в хімічну*, при якому під дією електричного струму проходять хімічні реакції.

*Сукупність всіх речовин, що беруть участь в окремому електрохімічному процесі, називається **електрохімічною системою**.*

Електрохімічна система обов'язково містить окиснену і відновлену форми, які у загальному випадку позначаються відповідно *Ox* і *Red*. Для умовного запису електрохімічної системи спочатку зазначають окиснену форму, а потім через скісну риску – відновлену (*Ox/Red*), наприклад:  $Zn^{2+}/Zn$ ;  $NO_3^- + 2H^+/NO_2^- + H_2O$ .

Оскільки електрохімічні процеси мають окисно-відновну природу, вони завжди супроводжуються просторовим переміщенням електронів. Однак, на відміну від звичайної окисно-відновної взаємодії, яка відбувається одночасно в усьому реакційному об'ємі, електрохімічні процеси проходять виключно на межі поділу двох контактуючих фаз – електронного та йонного провідників (тобто провідників відповідно першого роду і другого роду).

*Електрохімічна система, що виникає при контакті електронного та йонного провідників, називається **електродом**.*

Електрод, на якому відбувається окиснення, називається анодом, а той електрод, на якому відбувається відновлення, – катодом.

## **11.2 ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР**

При контакті електропровідної та йонопровідної фаз (наприклад, система *метал-розчин його солі*) відбувається перехід заряджених частинок через межу поділу. Навіть при зануренні металевої пластинки у дистильовану воду йони металу під дією полярних молекул води теж можуть відриватися від поверхні й гідратованими переходити у рідину. Рушійними силами цього явища є прагнення електрохімічної системи до стану термодинамічної рівноваги і зростання ентропії при розчиненні ( $S > 0$ ).

Перехід заряджених частинок із однієї фази в іншу супроводжується порушенням балансу зарядів у кожній фазі та спричиняє виникнення подвійного електричного шару.

***Подвійний електричний шар (ПЕШ)** – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів.*

Як впливає із визначення, ПЕШ утворюється на межі поділу фаз, коли тонкий приповерхневий шар кожної з них одержує заряд протилежного знаку, тому подвійний електричний шар деякою мірою подібний до обкладинок конденсатору. Він складається з двох частин (рис.11.1):

- *адсорбційний шар* – щільна внутрішня площина товщиною  $10^{-10}$  м, яка безпосередньо прилягає до поверхні металу і характеризується меншою діелектричною проникністю, ніж в об'ємі розчину. В адсорбційному шарі локалізуються жорстко орієнтовані диполі розчинника, а також ті йони з розчину, що частково десольвувалися внаслідок хімічної взаємодії з поверхнею металу;
- *дифузійний шар* товщиною  $10^{-9}$ - $10^{-5}$  м, в якому концентрація йонів поступово зменшується, але зберігається їх певна орієнтація відносно металу. Розподілення сольватованих йонів на поверхні металу зумовлюється протидією теплового руху і кулонівських сил – подібно до молекул газу в земній атмосфері. Ступінь дифузійності

зростає з підвищенням температури та зменшенням концентрації розчину і заряду металу.

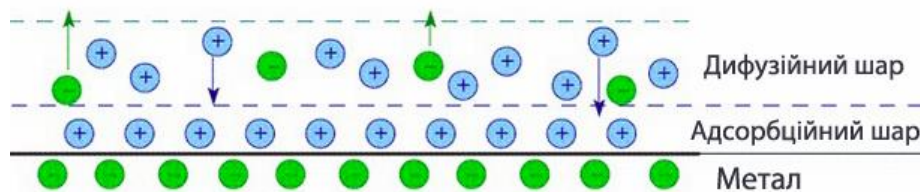
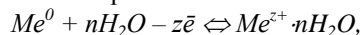


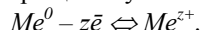
Рисунок 11.1 – Подвійний електричний шар

Механізм виникнення ПЕШ зумовлюється сукупністю багатьох окремих процесів, кожний з яких залежить від впливу певних чинників: природи металу і стану його поверхні, складу і концентрації електроліту, температури, швидкості дифузії, кількості розчиненого у рідкій фазі газу тощо. У реальних умовах подвійний електричний шар виникає одночасно за кількома паралельними схемами, але найчастіше зустрічається йоногенний механізм. Розглянемо граничні випадки, беручи до уваги дію одного-двох чинників і нехтуючи рештою.

- **Йоногенний механізм** виникнення подвійного електричного шару полягає у наступному. Після занурення металеві пластины у розчин електроліту починається складна взаємодія металу з компонентами розчину. Найбільш важливою є реакція поверхневих йонів і атомів металу, які містяться у вузлах кристалічної решітки, з йонами розчину та полярними молекулами води, що розміщуються біля поверхні електрода. Внаслідок цієї взаємодії може відбуватися як окиснення металу та перехід гідратованих йонів ( $Me^{z+} \cdot nH_2O$ ) у розчин, так і зворотний процес – відновлення катіонів металу  $Me^{z+}$  із розчину та осадження їх на пластинці у вигляді чистого металу  $Me^0$ . Коли швидкості обох процесів зрівнюються, встановлюється динамічна рівновага



рівняння якої іноді записують у спрощеному вигляді



Зміщення цієї рівноваги у той чи інший бік залежить у першу чергу від природи металу та концентрації розчину. Для *активних металів* із сильними відновлюваними властивостями (Mg, Al, Fe, Zn) переважає окиснення поверхневих атомів металу (рис.11.2а).

Під впливом полярних диполів води деяка частина атомів металу, що знаходиться на поверхні, окиснюється ( $Me^0 \leftrightarrow Me^{z+} + z\bar{e}$ ) та переходить у розчин у вигляді катіонів. Електрони, що при цьому вивільнюються, залишаються на пластинці, а катіони металу скупчуються у приелектродному просторі, причому, їх концентрація набагато більша, ніж у розчині. Сумарний заряд електронів на пластинці не компенсується позитивно зарядженими йонами, що містяться у вузлах кристалічної решітки, тому поверхня металу набуває негативного заряду. Катіони металу з розчину притягуються до неї, внаслідок чого приелектродна площа розчину заряджається позитивно. Разом вони складають ПЕШ, між обкладками якого виникає стрибок потенціалу (рис.11.3а).

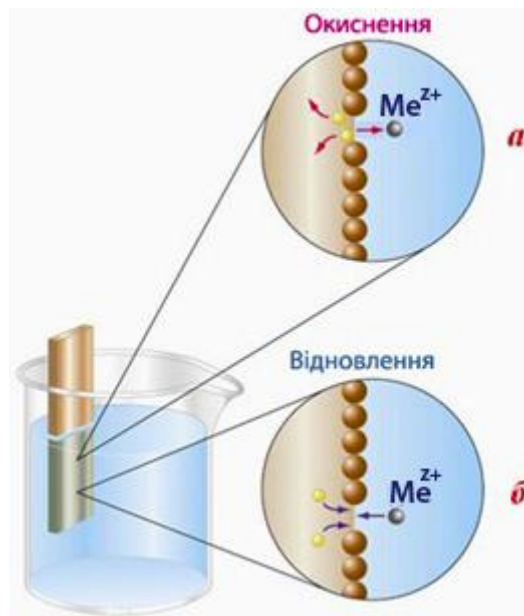


Рисунок 11.2 – Взаємодія металу з розчином: а) активний метал; б) малоактивний метал

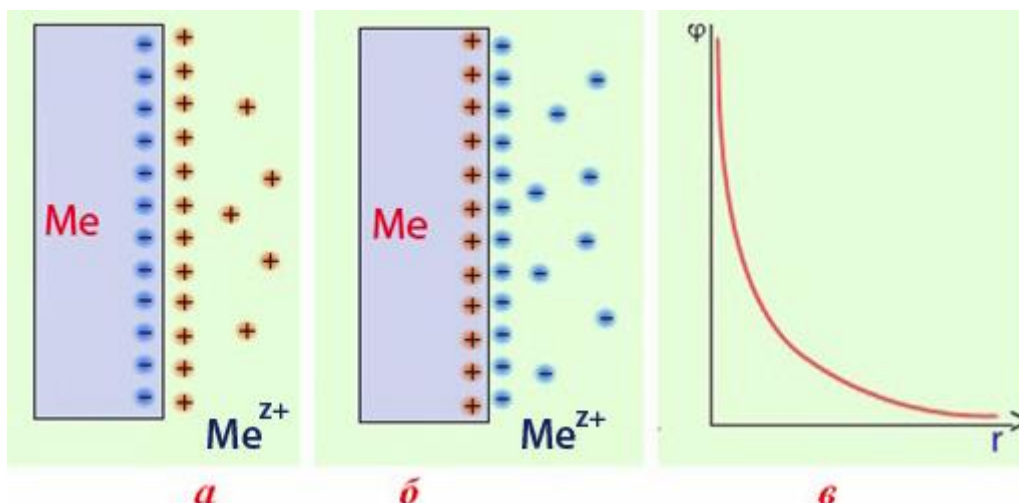


Рисунок 11.3 – Схема йоногенного механізму виникнення подвійного електричного шару в системі метал-електроліт: а) активний метал; б) малоактивний метал; в) зменшення потенціалу в міру віддалення від електрода на відстань  $r$

Якщо метал є малоактивним (наприклад, Cu, Ag, Au, Bi, Hg), він характеризується дуже слабкими відновлювальними властивостями, а його катіони (відповідно  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ), навпаки, виявляють помітну окиснювальну здатність. Для таких металів більш характерним є зворотний процес, тобто спостерігається не перехід іонів метала у розчин, а навпаки, частина катіонів із розчину переходить на пластинку, відновлюючись і осаджуючись на ній (рис.11.2б). Внаслідок цього пластина заряджається позитивно, а концентрація катіонів біля неї стає набагато меншою, ніж в об'ємі розчину. З цієї причини розчин біля поверхні набуває негативного заряду за рахунок надлишку аніонів. Таким чином, на межі поділу метал-розчин виникає ПЕШ (рис.11.3б). Слід зазначити, що малоактивні метали здатні «витягувати» свої йони навіть із дуже розведених розчинів, тому вони завжди заряджаються позитивно.

- **Ліоелектричний механізм** виникнення подвійного електричного шару частково здійснюється паралельно з йоногенним механізмом і полягає в утворенні ПЕШ за рахунок певної орієнтації адсорбованих на фазовій межі дипольних молекул розчинника, наприклад води (рис.11.4а).
- **Адсорбційний механізм** реалізується у тих випадках, коли інертні електроди (графіт, благородні метали) контактують з розчинами, що містять електроліти одночасно в окисненій та відновленій формах, наприклад:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ . Саме ці йони, адсорбуючись на поверхні електрода, утворюють подвійний електричний шар, а інертні електроди відіграють лише роль переносника електронів (рис.11.4б).

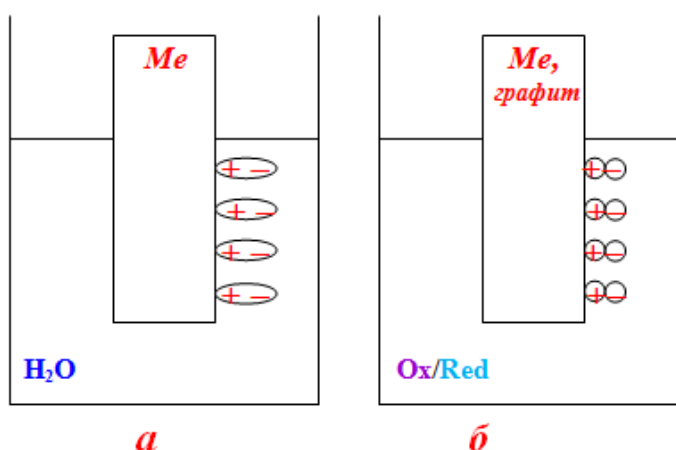


Рисунок 11.4 – Утворення подвійного електричного шару: а) за ліоелектричним механізмом; б) за адсорбційним механізмом

Подвійний електричний шар виявляє суттєвий вплив на швидкість електродних процесів, стійкість дисперсних систем, змочуваність твердих тіл, адсорбцію, коефіцієнт тертя та інші фізико-хімічні властивості міжфазних меж.

### 11.3 ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Різниця потенціалів, що виникає у подвійному електричному шарі на межі метал-розчин електроліту, є кількісною характеристикою подвійного електричного шару і називається електродним потенціалом (позначається символами  $\varepsilon$  чи  $\phi$ ), який може набувати додатного або від'ємного значення.

*Електродним потенціалом називається певна різниця електростатичних потенціалів, що виникає між електродом і електролітом при їх контакті.*

Абсолютне значення електродного потенціалу  $\varepsilon$  виміряти неможливо, оскільки введення будь-яких вимірювальних приладів неминуче призводить до появи нової контактної різниці потенціалів. Тому необхідно мати еталонний електрод, щоб відносно нього вимірювати електродні потенціали усіх електрохімічних систем. З цією метою створені *електроди порівняння*, за які найчастіше використовують водневий, хлорсрібний чи каломельний електроди.

Важливішим серед них є *стандартний водневий електрод*, що має досить просту конструкцію (рис.11.5). Він складається з посудини 3, заповненої розчином сульфатної кислоти концентрації 1 моль/л, яка забезпечує активність йонів Гідрогену  $H^+$   $a_{H^+} = 1$  моль/л. В розчин занурена платинова пластина 1, покрита електролітично осадженою губчастою платиною для збільшення площини поверхні та кращої адсорбції водню. Через розчин  $H_2SO_4$  під тиском 101325 Па при 298 К крізь трубку 2 пропускають ретельно очищений водень, який омиває платину і, адсорбуючись на ній, покриває всю поверхню суцільним шаром – цим і зумовлюється функціонування електрода у якості саме водневого, а не платинового. Надлишок водню виходить у верхній частині посудини через гідравлічний захрип 4. В конструкції передбачений сифон 5, завдяки якому водневий електрод

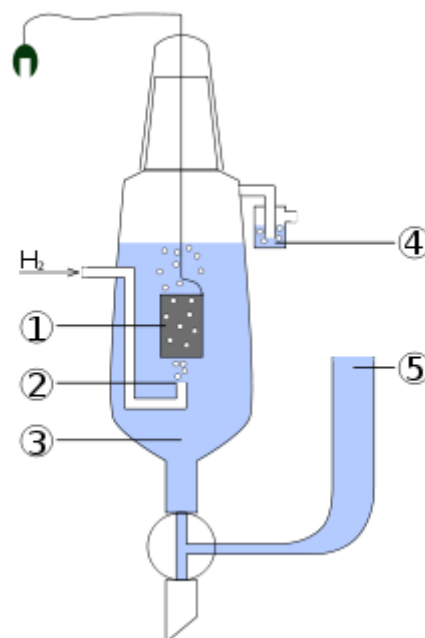
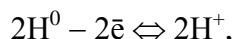


Рисунок 11.5 – Стандартний водневий електрод: 1 – платинова пластина, покрита губчастою платиною, 2 – трубка для вдування водню, 3 – розчин сульфатної кислоти, 4 – гідравлічний захрип, 5 – сифон

сполучають з іншими вузлами при складанні гальванічного ланцюгу (рис.11.6). Платина каталізує розщеплення молекули водню на атоми ( $H_2 \rightleftharpoons 2H$ ), тому на межі поділу метал-розчин між атомарним воднем, адсорбованим платиною, та йонами Гідрогену  $H^+$  у розчині встановлюється рівновага:



якій відповідає потенціал водневого електрода  $\varepsilon^0_{2H^+/H_2}$ .

*За стандартних умов (298 К, 101325 Па,  $a_{H^+} = 1$  моль/л) потенціал стандартного водневого електрода вважають таким, що дорівнює нулю,*

$$\varepsilon^0_{2H^+/H_2} = 0.$$

Для визначення електродного потенціалу будь-якої окисно-відновної системи, збирають гальванічний елемент з двох напівелементів – стандартного водневого електрода і досліджуваного електрода (рис.11.6). Як правило, вимірювання проводять за стандартних умов: при  $T=298\text{K}$ ,  $P=101325\text{Па}$  і концентрації катіонів металу в розчині  $[\text{Me}^{z+}]=1\text{моль/л}$ .

Оскільки стандартний електродний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, то електродний потенціал досліджуваної окисно-відновної системи (наприклад, деякого металу  $\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0$ ), дорівнює електрорушійній силі  $E^0$  гальванічного елемента, складеного з досліджуваного напівелемента і водневого електрода порівняння:

$$E^0 = \mathcal{E}^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0} - \mathcal{E}^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \mathcal{E}^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0} - 0 = \mathcal{E}^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0}.$$

У парі із стандартним водневим електродом метал відносно нього може заряджатися негативно чи позитивно. Залежно від цього електродному потенціалу металу приписують знак мінус або плюс відповідно.

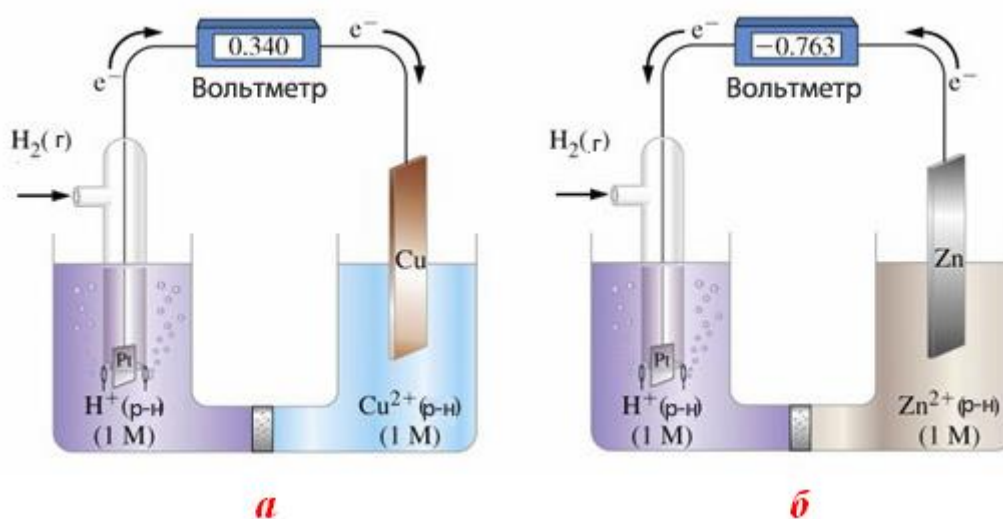


Рисунок 11.6 – Схема приладу для вимірювання електродних потенціалів металів: а) міді; б) цинку

На значення електродних потенціалів впливають різні чинники (природа металу і електроліту, температура і концентрація розчину тощо), тому для порівняльної характеристики хімічної активності металів необхідно знати їх потенціали, виміряні за однакових, стандартних умов.

**Стандартним електродним потенціалом  $\mathcal{E}^0$**  називається потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода за стандартних умов при активності йонів металу в розчині 1 моль/л.

Значення стандартних електродних потенціалів для багатьох поширених металів наводять у спеціальних довідниках (табл.11.1).



Таблиця 11.1 – Стандартні електродні потенціали

Відновлена форма	Кількість електронів, що віддав атом	Окиснена форма	Стандартний електродний потенціал, В
Li	1e	Li <sup>+</sup>	-3,05
K	1e	K <sup>+</sup>	-2,925
Rb	1e	Rb <sup>+</sup>	-2,925
Cs	1e	Cs <sup>+</sup>	-2,923
Ba	2e	Ba <sup>2+</sup>	-2,91
Sr	2e	Sr <sup>2+</sup>	-2,89
Ca	2e	Ca <sup>2+</sup>	-2,87
Na	1e	Na <sup>+</sup>	-2,71
Mg	2e	Mg <sup>2+</sup>	-2,36
Al	3e	Al <sup>3+</sup>	-1,66
Mn	2e	Mn <sup>2+</sup>	-1,18
Zn	2e	Zn <sup>2+</sup>	-0,76
Cr	3e	Cr <sup>3+</sup>	-0,74
Fe	2e	Fe <sup>2+</sup>	-0,44
Cd	2e	Cd <sup>2+</sup>	-0,40
Co	2e	Co <sup>2+</sup>	-0,28
Ni	2e	Ni <sup>2+</sup>	-0,25
Sn	2e	Sn <sup>2+</sup>	-0,14
Pb	2e	Pb <sup>2+</sup>	-0,13
Fe	3e	Fe <sup>3+</sup>	-0,04
H <sub>2</sub>	2e	2H <sup>+</sup>	0,00
Cu	2e	Cu <sup>2+</sup>	0,34
Cu	1e	Cu <sup>+</sup>	0,52
2Hg	2e	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,79
Ag	1e	Ag <sup>+</sup>	0,80
Hg	2e	Hg <sup>2+</sup>	0,85
Pt	2e	Pt <sup>2+</sup>	1,20
Au	3e	Au <sup>3+</sup>	1,50



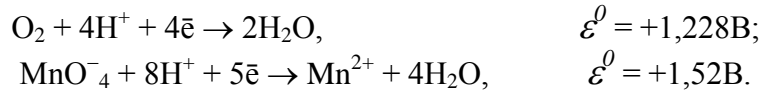
Відновлювальна  
здатність  
чистих металів



Окислювальна  
здатність  
катионів металів



Якщо електрохімічний процес перебігає у розчинах на інертних електродах за участю складних йонів та води і продуктів її дисоціації (йонів  $H^+$  у кислому середовищі чи  $OH^-$  – у лужному), то електродний потенціал виникає переважно за адсорбційним механізмом. Для таких електрохімічних систем теж визначені стандартні електродні потенціали (табл.11.3), наприклад:



*Значення стандартних електродних потенціалів характеризують силу окисників і відновників: чим вище значення  $\mathcal{E}^0$ , тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи, і навпаки, чим нижче значення  $\mathcal{E}^0$ , тим активнішим відновником є відновлена форма.*

Для прикладу розглянемо електрохімічні системи  $Ag^+/Ag$  ( $\mathcal{E}^0=+0,80V$ ) і  $Fe^{2+}/Fe$  ( $\mathcal{E}^0=-0,44V$ ). Із порівняння значень стандартних електродних потенціалів випливає, що сильнішим окисником є окиснена форма срібла  $Ag^+$ , а активнішим відновником – відновлена форма заліза  $Fe^0$ .

На практиці електрохімічні процеси дуже рідко відбуваються за стандартних умов. А за реальних умов числове значення електродного потенціалу розраховують за **рівнянням Нернста**

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (11.1)$$

де  $\mathcal{E}^0$  – стандартний електродний потенціал; R – універсальна молярна стала,  $R=8,314\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$ ; T – температура, К; F – стала Фарадея,  $F=96500\text{Кл/моль}$ ; z – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті електрохімічного процесу; [Ox] і [Red] – концентрація відповідно окисненої та відновленої форм. Для точних розрахунків замість концентрації у рівнянні Нернста необхідно брати активність, однак у розведених розчинах похибка, що вноситься змінюванням активності на концентрацію, дуже незначна, тому нею можна знехтувати.

Підстановка значень R, F і  $T=298\text{К}$  та перехід від натурального логарифма до десяткового спрощує рівняння Нернста

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}. \quad (11.2)$$

Для металевого електрода, зануреного у розчин власної солі, концентрація відновленої форми залишається сталою ( $[Me^0]=\text{const}$ ), тому рівняння Нернста набуває вигляду

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [Me^{m+}]. \quad (11.3)$$

А для водневого електрода, якому відповідає рівновага  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2^0$ , рівняння Нернста можна записати так:

$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2} = \mathcal{E}_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]}. \quad (11.4)$$

Зважаючи на те, що  $\mathcal{E}_{2H^+/H_2}^0 = 0$ ,  $[H_2] = \text{const}$  і  $-\lg[H^+] = \text{pH}$ , маємо

$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg [H^+] = -0,059 \text{ pH}. \quad (11.5)$$

Рівняння (11.5) доводить, що значення водневого електродного потенціалу залежить від реакції середовища. Розглянемо граничні випадки:

- *сильнокисле середовище*,  $[H^+] = 1$  моль/л,  $\text{pH} = -\lg 1 = 0$ , тоді

$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2} = 0;$$

- *нейтральне середовище*,  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л,  $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$ , тоді

$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В};$$

- *сильнолужне середовище*,  $[H^+] = 10^{-14}$  моль/л,  $\text{pH} = -\lg 10^{-14} = 14$ , тоді

$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 14 = -0,826 \text{ В}.$$

## 11.4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ РЯД НАПРУГ МЕТАЛІВ

Мірою електрохімічної активності металу є енергія, яку необхідно витратити для роботи по перетворенню металу із твердого кристалічного стану в стан гідратованих йонів у розчині. Ця енергія визначається сумою трьох складових:

- **енергія атомізації**, яка поглинається при переведенні металу із кристалічного стану в ізольовані атоми і залежить від міцності кристалічної решітки;
- **енергія йонізації**, що витрачається на відривання валентних електронів від вільних атомів металу і зумовлюється його положенням у періодичній системі елементів;
- **енергія сольватації**, яка виділяється при сольватації йонів металу і визначається електронною структурою, радіусом та зарядом йона, а також природою розчинника.

Загальна енергія перетворення металу з кристалічного стану в гідратовані йони у розчині залежить від співвідношення окремих складових. Чим менше значення має ця енергія, тим від'ємнішим є стандартний електродний потенціал (табл.11.1) і відповідно тим активнішим виявляє себе метал у електрохімічних процесах.

Послідовність розміщення металів у порядку зростання стандартних електродних потенціалів, якому відповідає зменшення електрохімічної активності металів, називається **електрохімічним рядом напруг металів**:

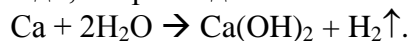


З огляду на зміст електрохімічної активності зрозуміло, чому взаємне розміщення металів у ряді напруг не завжди узгоджується з їх положенням у періодичній системі. Наприклад, справедливо було б очікувати, що згідно з розміщенням у періодичній системі калій виявлятиме більшу хімічну активність, ніж літій, а мідь і цинк повинні мати подібні властивості. Однак у електрохімічному ряді напруг літій стоїть перед калієм, а цинк – перед міддю. Причина цього позірною протиріччя пояснюється так. Незважаючи на те, що енергія атомізації та енергія йонізації літію більші, ніж відповідні величини для калію, менший за розміром йон  $\text{Li}^+$  створює навколо себе сильніше електричне поле, тому і гідратується з виділенням більшої енергії. Внаслідок цього загальна енергія перетворення літію з кристалічного стану в гідратовані іони виявляється меншою, а стандартний електродний потенціал – від'ємнішим, ніж у калію.

Мідь і цинк не дуже відрізняються за значеннями як енергії йонізації, так і енергії гідратації. Однак завдяки міцнішій кристалічній ґратці мідь потребує вищої енергії атомізації, тому і загальна енергія перетворення міді з кристалічного стану в гідратовані йони у розчині буде набагато більшою, а її стандартний електродний потенціал – додатнішим, ніж у цинку.

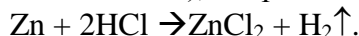
*На відміну від періодичної системи елементів ряд напруг не дає всебічної характеристики властивостей металів, а визначає лише окисно-відновну здатність системи «метал-йон металу» за стандартних умов. Однак з аналізу електрохімічного ряду напруг металів впливає декілька важливих висновків.*

1. Метали, стандартні електродні потенціали яких нижчі, ніж водневий електродний потенціал у нейтральному середовищі ( $\mathcal{E}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,413\text{В}$ ), термодинамічно здатні витіснити водень із води, наприклад:

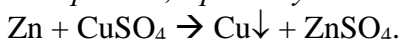


Але ті активні метали ( $\mathcal{E}^0 < -0,413\text{В}$ ), що розміщуються у ряді напруг після Mg, за звичайних умов з  $\text{H}_2\text{O}$  не взаємодіють, тому що покриті нерозчинними у воді оксидними плівками.

2. Метали, які розміщені у ряді напруг до  $\text{H}_2$ , витісняють водень з кислот-неокисників ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , розведена  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тощо), наприклад:



3. Для металів, що розміщуються у ряді напруг після Mg, характерна закономірність: більш активний метал витісняє менш активний із розчину його солі (рис. 11.7). Або для загального випадку: *метал, що розміщується ближче до початку ряду напруг, витісняє інший метал, що знаходиться правіше, з розчину його солі*, наприклад:



*А метали у ряді напруг до Mg настільки активні, що у водних розчинах солей взаємодіють не з сіллю, а з водою.*

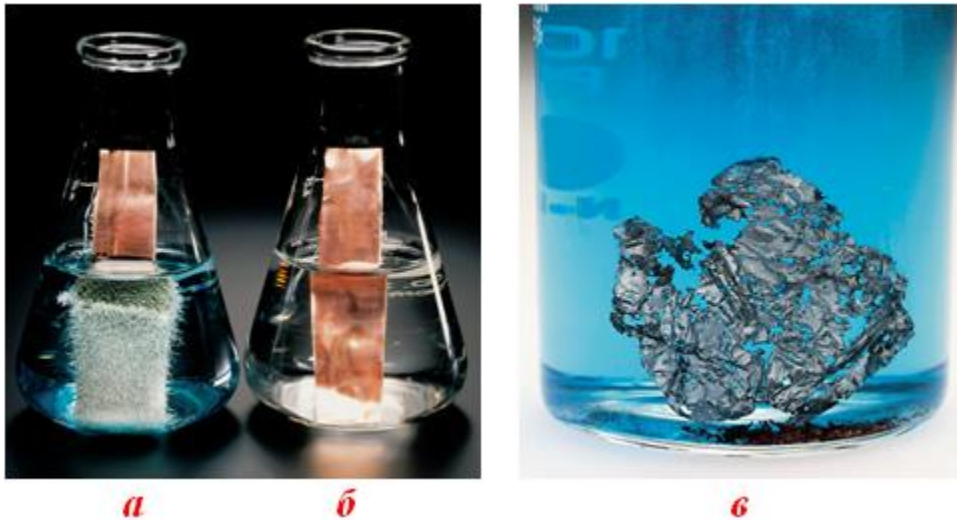


Рисунок 11.7 – Взаємодія металу з сіллю іншого металу в розчині: а) витіснення активнішою порівняно з сріблом міддю катіонів  $\text{Ag}^+$  з розчину солі  $\text{AgNO}_3$  внаслідок реакції  $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}\downarrow$ , при цьому срібло осаджується на мідній пластинці; б) при занурюванні мідної пластинки у розчин солі більш активного металу ( $\text{ZnSO}_4$ ) реакція не відбувається; в) витіснення активним алюмінієм катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  з розчину солі внаслідок реакції  $2\text{Al} + 3\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Cu}\downarrow$ , чиста мідь осідає на дні посудини

4. Під час реакції у розчинах електролітів відновні властивості металів зменшуються від початку ряду напруг, а окисні властивості катіонів металів, навпаки, – від кінця ряду напруг. Так, метали Li, Na, Mg, Zn виявляють сильні відновні властивості і легко окиснюються, а катіони  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  є сильними окисниками, які швидко відновлюються до вільних металів.

## 11.5 ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

*Хімічним джерелом електричного струму (ХДЕС) називається пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції безпосередньо перетворюється в електричну.*

Для перетворення хімічної енергії в електричну та виникнення електричного струму необхідно, щоб виконувалися такі умови:

- просторове розділення процесів окиснення та відновлення;
- помітна різниця між значеннями електродних потенціалів відновника і окисника;
- наявність межі поділу між йонним і електронним провідниками;
- замкнений ланцюг.

Основою будь-якого ХДЕС є гальванічна комірка.

*Гальванічна комірка – це система, складена із двох сполучених між собою електродів (анода і катода), які контактують з йонопровідним матеріалом – електролітом.*

Залежно від конструкційних особливостей ХДЕС поділяються на групи:

- *первинні, або власно гальванічні елементи*, що можуть використовуватися лише один раз, оскільки в основі їх роботи лежить необоротна окисно-відновна реакція;
- *акумулятори* – вторинні джерела струму, працездатність яких відновлюється багаторазово за допомогою зовнішнього джерела струму (зарядного пристрою);
- *паливні елементи (або електрохімічні генератори)* – пристрої, що по суті нагадують гальванічні елементи, але відрізняються від них тим, що речовини для електрохімічної реакції подаються в них ззовні, а продукти реакції видаляються, що дозволяє їм функціонувати безперервно.

Слід зазначити, що поділ хімічних джерел електричного струму на гальванічні елементи і акумулятори певною мірою є умовним, тому що деякі гальванічні елементи (наприклад, лужні батарейки) здатні піддаватися підзарядці, однак ефективність цього процесу дуже низька.

ХДЕС характеризуються певними показниками:

- розрядною напругою;
- ємністю, що визначається кількістю електрики, утвореною під час повного розряду, і залежить від маси використаного активного матеріалу ( $\sim 10^{-3}$ – $10^3$  А·год);
- питомою енергією, яка дорівнює енергії, що виділяється під час розряду, віднесеної до одиниці маси чи до одиниці об'єму ХДЕС ( $\sim 10$ – $500$  Вт·год/кг чи  $\sim 10$ – $800$  Вт·год/дм<sup>3</sup>);
- питомою потужністю – максимальною розрядною потужністю, віднесеною до одиниці маси чи до одиниці об'єму ХДЕС (до  $500$  Вт/кг чи до  $800$  Вт/дм<sup>3</sup>);
- термінами експлуатації та зберігання.

### 11.5.1 ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Гальванічний елемент – хімічне джерело електричного струму, названий на честь Луїджі Гальвані. Принцип дії гальванічного елемента ґрунтується на взаємодії двох металів через електроліт, яка приводить до виникнення у замкнутому ланцюгу електричного струму. Отже, гальванічний елемент містить дві пластини з різних металів, сполучених між собою дрітним провідником і занурених у розчин електроліту (рис.11.8). Така схема дозволяє просторово розділити напівреакції окиснення і відновлення, що відбуваються на поверхні поділу фа метал-електроліт, на якій утворюється подвійний електричний шар.

*Гальванічними елементами називаються хімічні джерела електричного струму, що складаються з однієї гальванічної комірки.*

Щоб визначити, який електрод у гальванічному елементі відіграє роль анода, а який – катода, необхідно порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

*Окисно-відновна реакція самочинно перебігає у тому напрямку, при якому електрохімічна система з більшим значенням електродного потенціалу є окисником.*

Отже, катодом (окисником) є електрод, виготовлений з менш активного металу, електродний потенціал якого має більш додатне значення, – саме тому *катод* у схемах

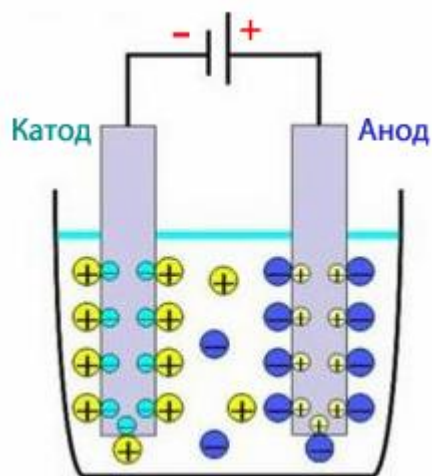


Рисунок 11.8 – Гальванічний елемент і схема утворення подвійного електричного шару на електродах



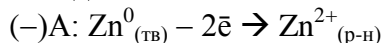
гальванічних елементів позначається знаком плюс. І навпаки, анодом (відновником) є електрод, виготовлений з більш активного металу, у якого електродний потенціал має більш від'ємне значення, тому *анод позначається знаком мінус*.

Для прикладу розглянемо **гальванічний елемент Якобі-Даніеля** (рис.11.9), який складається з цинкової та мідної пластин, занурених у розчини відповідно  $ZnSO_4$  і  $CuSO_4$  концентрацій 1 моль/л. Для запобігання перемішуванню розчини розділені напівпроникною поруватою перегородкою, через яку можуть проходити йони. Часто замість мембрани застосовується електролітичний (сольовий) місток, через який йони можуть переміщуватися з одного електроліту в інший.

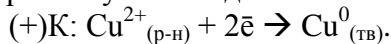


Рисунок 11.9 – Гальванічний елемент Якобі-Даніеля

Якщо ланцюг замкнути, то завдяки різниці потенціалів ( $\mathcal{E}^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$ ,  $\mathcal{E}^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34V$ ) частина електронів переходить з більш активного цинку на менш активну мідь. Це спричиняє порушення подвійного електричного шару одночасно і на цинковому аноді (його потенціал підвищується), і на мідному катоді (потенціал зменшується). Однак обидві електрохімічні системи  $Zn^{2+}/Zn$  і  $Cu^{2+}/Cu$  знов прагнуть до стану рівноваги, який досягається за рахунок окиснення атомів цинку на аноді



і відновлення йонів купрум(II) із розчину на катоді



Внаслідок перебігу обох напівреакцій зберігається різниця потенціалів між електродами і виникає постійний електричний струм – *напрявлений рух електронів у зовнішньому ланцюгу від анода до катода*.

Атоми цинку з поверхні електрода внаслідок окиснення перетворюються на йони і, гідратуючись, переходять у прианодний розчин, який повинен заряджатися позитивно. З іншого боку, катіони  $Cu^{2+}$ , що містяться у прикатодному розчині, переміщуються до катода і відновлюються на ньому, тому за рахунок надлишкової, некомпенсованої кількості йонів  $SO_4^{2-}$  цей розчин має заряджатися негативно. Однак насправді цього не відбувається, оскільки електронейтральність розчинів забезпечується переходом йонів  $SO_4^{2-}$  через сольовий місток (чи через порувату перегородку-мембрану) з прикатодного простору в прианодний, тобто у напрямку, протилежному рухові катіонів  $Zn^{2+}$  і  $Cu^{2+}$ .

Схема гальванічного елемента Якобі-Даніеля зображується за допомогою умовного запису:



де однією вертикальною рисою позначається межа поділу між електродом і електролітом, а двома – між розчинами солей. За необхідності на таких схемах зазначаються концентрації розчинів електролітів, особливо якщо  $C_{\text{(електроліту)}} \neq 1 \text{ моль/л}$ .

Електричний струм, що проходить по зовнішньому ланцюгу гальванічного елемента, може виконувати роботу, яка набуває максимального значення при оборотному перебігу процесу. Для одного моля речовини максимальна корисна робота  $A_{\text{max}}$  залежить від електрорушійної сили (ЕРС):

$$A_{\text{max}} = z F E, \quad (11.6)$$

де  $E$  – електрорушійна сила, тобто максимальне значення напруги гальванічного елемента, яке відповідає оборотному перебігу реакції,  $z$  – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті окиснення-відновлення,  $F$  – постійна Фарадея.

З іншого боку, за умов сталих температури і тиску максимальна корисна робота дорівнює взятій з протилежним знаком енергії Гіббса ( $A_{\text{max}} = -\Delta G$ ), тому

$$\Delta G = -z F E. \quad (11.7)$$

Якщо концентрації (точніше, активності) всіх речовин, що беруть участь в електрохімічному процесі, дорівнюють 1 моль/л, то за стандартних умов ЕРС елемента називається *стандартною рушійною силою*. Тоді рівняння (11.7) набуває вигляду

$$\Delta G^0 = -z F E^0. \quad (11.8)$$

Зважаючи на те, що стандартна енергія Гіббса реакції пов'язана з константою рівноваги співвідношенням

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (11.9)$$

і зіставляючи рівняння (11.8) і (11.9), отримаємо зв'язок між стандартною ЕРС гальванічного елемента і константою рівноваги електрохімічного процесу:

$$-z F E^0 = -RT \ln K,$$

звідки можна знайти стандартну електрорушійну силу:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K. \quad (11.10)$$

*Електрорушійна сила гальванічного елемента завжди додатна*, її можна розрахувати за формулою

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A, \quad (11.11)$$

де  $\varepsilon_K$  і  $\varepsilon_A$  – електродні потенціали катода і анода відповідно.

Якщо гальванічний елемент працює у стандартних умовах ( $P=10^5 \text{ Па}$ ,  $T=298 \text{ К}$ ,  $C_{\text{(електроліта)}}=1 \text{ моль/л}$ ), то його електрорушійна сила називається *стандартною ЕРС*:

$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0.$$



Величина ЕРС гальванічного елемента залежить як від матеріалу електродів, так і від природи електроліту (табл.11.2).

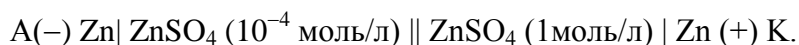
Таблиця 11.2 – Типи гальванічних елементів

Тип	Катод	Електроліт	Анод	Напруга, В
Марганцево-цинковий елемент	MnO <sub>2</sub>	КОН	Zn	1.56
Марганцево-олов'яний елемент	MnO <sub>2</sub>	КОН	Sn	1.65
Марганцево-магнісвий елемент	MnO <sub>2</sub>	MgBr	Mg	2.00
Свинцево-цинковий елемент	PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zn	2.55
Свинцево-кадмієвий елемент	PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cd	2.42
Свинцево-хлорний елемент	PbO <sub>2</sub>	HClO <sub>4</sub>	Pb	1.92
Ртутно-цинковий елемент	HgO	КОН	Zn	1.36
Ртутно-кадмієвий елемент	HgO <sub>2</sub>	КОН	Cd	1.92
Окисно-ртутно-олов'яний елемент	HgO <sub>2</sub>	КОН	Sn	1.30
Хром-цинковий елемент	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zn	1.8-1.9

З рівняння Нернста (11.1), перетвореного для розрахунків величини електродного потенціалу металу ( $\varepsilon^0 = (RT/zF) \cdot \ln[Me^{z+}]$ ), впливає, що потенціал металевого електрода залежить від концентрації йонів  $[Me^{z+}]$  у розчині електроліту. Отже, і ЕРС гальванічного елемента теж залежить від концентрації. На цьому базується дія *концентраційних гальванічних елементів*.

*Гальванічний елемент, складений з електродів одного і того самого металу, занурених у розчини солі цього металу різних концентрацій, називається **концентраційним гальванічним елементом**.*

У концентраційному гальванічному елементі (рис.11.10) роль анода відіграє електрод, занурений у більш розведений розчин, а катода – той, що знаходиться у розчині вищої концентрації. У схемах таких елементів *обов'язково* зазначаються концентрації (моль/л) розчинів солей, наприклад:



Виведемо формулу для обчислення ЕРС концентраційного гальванічного елемента з урахуванням рівняння Нернста (11.3):

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A = \left( \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg[\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}} \right) - \left( \varepsilon^0 - \frac{0,059}{z} \lg[\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}} \right) =$$

$$= \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}}}{[\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}}} \quad (11.12)$$

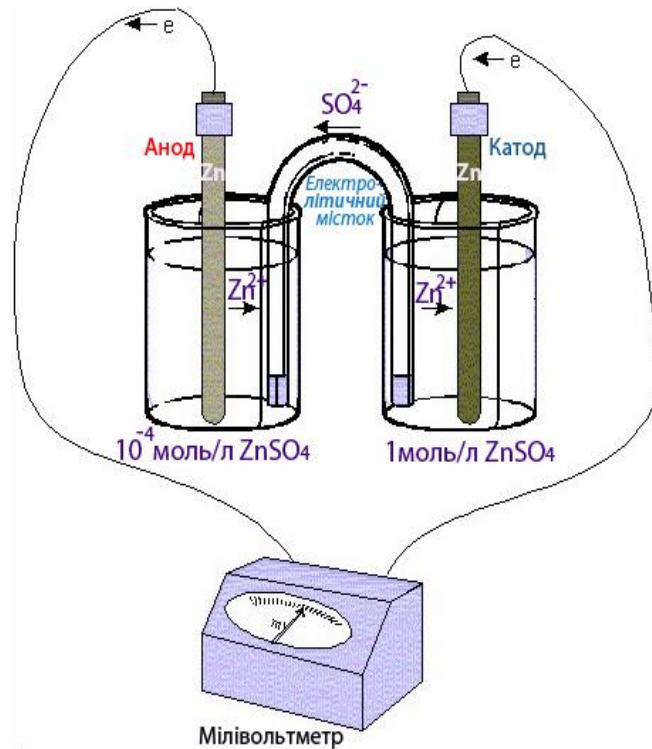


Рисунок 11.10 – Концентраційний гальванічний елемент

### 11.5.2 АКУМУЛЯТОРИ

Акумулятор (від лат. *accumulatio* – накопичення) – пристрій для накопичення енергії за рахунок оборотного хімічного процесу з метою подальшого використання.

*Акумулятори* – це прилади тривалого багаторазового використання, в яких під дією зовнішнього джерела струму накопичується хімічна енергія, здатна перетворюватися в електричну.

У принципі, електричну енергію можна добути завдяки перебігу у розчині будь-якого окисно-відновного процесу. Однак для створення акумулятора вдається застосувати тільки ті окисно-відновні реакції, які відповідають певним вимогам:

- оборотності окисно-відновного процесу;
- достатньо великим швидкостям прямої та зворотної реакцій;
- утворенню електричного струму значної сили.

До цього додаються і жорсткі технічні обмеження: задовільні габарити, маса, ємність, вартість тощо.

Процес перетворення хімічної енергії в електричну при роботі акумулятора називається **розрядкою**; при цьому акумулятор поводить себе як гальванічний елемент.

**Зарядкою** акумулятора називається накопичування хімічної енергії при пропусканні через систему зовнішнього електричного струму.

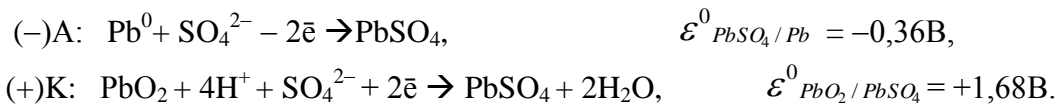
У процесі зарядки акумулятор працює як електролізер, а регенти у ньому піддаються регенерації. Здатність до регенерації забезпечується підбором таких речовин, які в окисненій та відновленій формах фактично не розчиняються в електроліті, завдяки чому продукти регенерації осаджуються на тих електродах, на яких вони утворилися. Тому в акумуляторі продукти реакції не змішуються і цілісність електродів не порушується.

Найбільше практичне значення одержали **свинцеві акумулятори**, які іноді називають **кислотними**, оскільки в них використовується сульфатна кислота.

При роботі, тобто під час *розрядки* цього типу акумуляторів роль анода виконує негативно заряджений електрод із свинцевих перфорованих пластин, заповнених губчастим свинцем, а катода – позитивно заряджений електрод із PbO<sub>2</sub>. Схема гальванічного елемента, що утворюються при роботі акумулятора:



Коли відбувається *розрядка*, на аноді проходить окиснення, а на катоді – відновлення:



Як видно з рівняння розрядки, і анод, і катод покриваються плівкою плюмбум(II) сульфату, при цьому витрачається сульфатна кислота і одночасно утворюється вода (що приводить до зменшенню густини розчину електроліту).

Електрорушійна сила акумулятора, як і будь-якої електрохімічної системи, визначається різницею між потенціалами катода і анода:

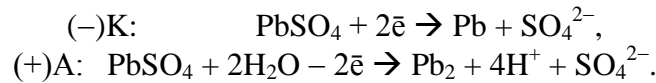
$$E = \mathcal{E}_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - \mathcal{E}_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^4(\text{H}^+) \cdot a^2(\text{SO}_4^{2-})}{a^2(\text{H}_2\text{O})}, \quad (11.13)$$

де  $E^0$  – стандартна ЕРС, що дорівнює

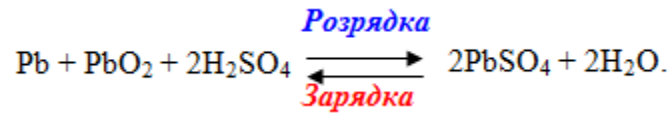
$$E^0 = \mathcal{E}^0_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - \mathcal{E}^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 1,68 - (-0,36) = 2,02\text{В}.$$

Коли напруга на електродах спадає до 1,8 В, акумулятор вважається розрядженим. При його *зарядці* полярність електродів не змінюється, але реакції перебігають у зворотному напрямку: негативно електрод, що при розрядці був анодом, тепер стає катодом, на ньому

відбувається реакція відновлення. І навпаки, позитивний електрод, який був катодом, під час *зарядки* відіграє роль анода і окиснюється:



Сумарна реакція у свинцево-кислотному акумуляторі:



У процесі *зарядки* акумулятора вода «витрачається» на утворення  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тому підвищується густина електроліту. Зростання концентрація сульфатної кислоти приводить до збільшення ЕРС, яка залежить від концентрації (точніше, активності  $a$ ) згідно з рівнянням (11.13). Здавалось би, можна підвищити ЕРС свинцевого акумулятора, використовуючи більш концентровані розчини  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однак при збільшенні концентрації кислоти знижується її електрична провідність і одночасно покращується розчинність самого свинцю, тому оптимальними вважаються 32–39% розчини  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,24\text{--}1,30\text{г/мл}$ ).

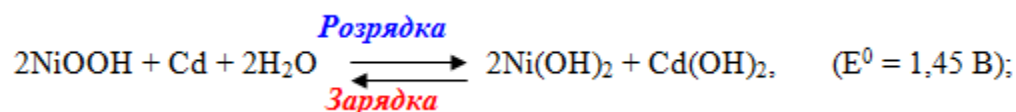
Під час зарядки на акумулятор подається напруга, яка перебільшує ЕРС. У міру перебігу процесу вона поступово зростає, досягаючи значень, достатніх для електролізу води, який супроводжується різким стрибком напруги (до 2,5–2,7В) і виділенням бульбашок газу ( $\text{H}_2$  на катоді та  $\text{O}_2$  на аноді). Це і свідчить про закінчення зарядки.

Свинцевий акумулятор має значні переваги завдяки високому коефіцієнту корисної дії (ККД  $\sim 80\%$ ), досить великій електрорушійній силі (ЕРС  $\sim 2\text{В}$ ) і відносно повільному її зменшенню у процесі розрядки, зручності та простоті експлуатації, невеликій вартості. Свинцеві акумулятори використовуються як джерела струму для стартерів двигунів внутрішнього згоряння, для аварійного освітлення на електростанціях, телефонних станціях та інших об'єктах.

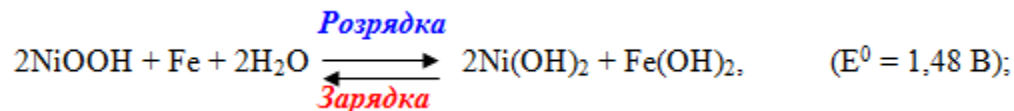
Необхідно зазначити, що свинець належить до дуже токсичних елементів, тому при виробництві акумуляторів необхідно використовувати герметичну апаратуру і забезпечувати повну автоматизацію процесів, а при роботі з ними слід додержуватися правил безпеки.

У *лужних акумуляторах* електролітом є розчин  $\text{KOH}$ . Серед них найбільш поширеними є такі типи:

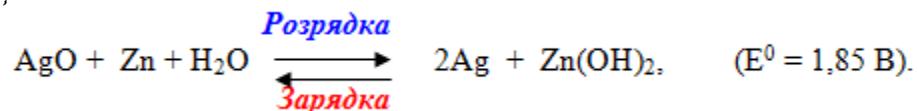
- *нікель-кадмієві*



- *нікель-залізні*



- *срібно-цинкові*



Акумулятори використовуються для живлення автокар, апаратури зв'язку, радіоприймачів, магнітофонів та електронних приладів. До самих поширених належать кислотні (наприклад, автомобільні) та «сухі» (для портативних комп'ютерів, сотових телефонів і т. і.)

аккумулятори, в яких електроліт або загерметизований, або зв'язаний твердим матеріалом, або перебуває в гелеподібному стані. Серед побутових аккумуляторних елементів найчастіше зустрічаються три типи: нікель-кадмієві, нікель-металгідридні та літій-іонні. Однак останнім часом через велику токсичність кадмію нікель-кадмієві аккумулятори стали менше застосовуватися.

### 11.5.3 ПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ

Паливний елемент являє собою електрохімічний пристрій, деякою мірою подібний до гальванічного елементу, але з тією різницею, що речовини для електрохімічної реакції подаються в нього ззовні. Тому електрична енергія в паливних елементах виробляється протягом тривалого часу – на відміну від обмеженої кількості енергії в гальванічному елементі чи аккумуляторі. Ще однією відмінністю від одноразових гальванічних елементів (в яких електричний струм зникає разом з припиненням електрохімічної реакції) є велика працездатність паливного елемента, яка теоретично може зберігатися як завгодно довго – до тих пір, поки в нього подаються реагенти і відводяться продукти реакції.

*Паливними називаються гальванічні елементи, в яких електрична енергія утворюється за рахунок хімічної енергії відновника (палива) і окисника, що безперервно і окремо надходять на електроди ззовні.*

Найчастіше відновником на негативному електроді буває водень або гідразин  $N_2H_4$ , а окисником на позитивному електроді – кисень чи повітря.

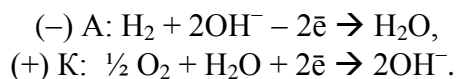
Для прикладу розглянемо роботу киснево-водневого паливного елемента з лужним електролітом (рис.11.11), схема якого має вигляд



де Me – металічний провідник першого роду, який відіграє роль каталізатора електродного процесу і відводить струм.

Найчастіше застосовують дрібнопоруваті нікелеві електроди з напиленими каталізаторами (Pt і Pd – на тому, через який дифундує  $H_2$ , та Al і Co – на тому, через який дифундує  $O_2$ ).

Електродні процеси у киснево-водневому паливному елементі протікають згідно з рівняннями:



При складанні анодної та катодної напівреакцій одержуємо сумарне рівняння процесу, що відбувається у киснево-водневому паливному елементі:

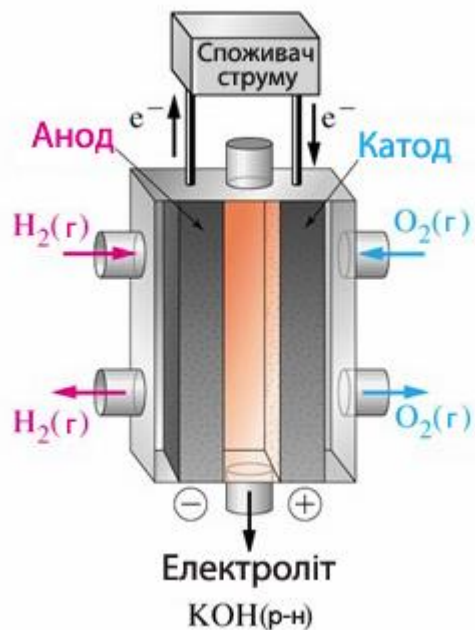
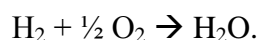


Рисунок 11.11 – Киснево-водневий паливний елемент



У зовнішньому ланцюгу електрони переміщуються, як і у будь-якому гальванічному елементі, від анода до катода, а у розчині, навпаки, переносники зарядів (гідроксильні йони  $\text{OH}^-$ ) рухаються від катода до анода.

Внаслідок перебігу хімічної реакції у ланцюгу генерується постійний струм, а хімічна енергія перетворюється безпосередньо в електричну. Оскільки енергія Гіббса утворення води дорівнює  $-237 \text{ кДж/моль}$ , можна розрахувати стандартну ЕРС киснево-водневого паливного елемента:

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{zF} = - \frac{-237}{2 \cdot 96500} = 1,23 \text{ В}.$$

При роботі паливних елементів велике значення мають електроди, тому що саме вони визначають поляризацію. Для її зменшення використовують каталізатори (метали платинової групи), збільшують поверхню електродів (застосовуючи поруваті та порошкоподібні матеріали), підвищують температуру і концентрацію (або тиск) реагентів. Зменшення омичного опору забезпечується електролітом з високою електричною провідністю.

Спочатку передбачалось використовувати у паливних елементах природне паливо (чому паливні елементи зобов'язані своєю назвою), але воно виявилось дуже інертним у електрохімічних реакціях. Тому природні види палива попередньо переробляють для одержання електрохімічно активних речовин. Наприклад, у результаті конверсії метану ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ ) одержують водень, а вже його подають у паливний елемент.

Паливні елементи не можуть акумулювати електричну енергію, але в деяких галузях застосування (наприклад, в електростанціях, що працюють ізольовано від електричної системи і використовують змінні джерела енергії сонця чи вітру) паливні елементи сумісно з електролізерами і ємностями для зберігання палива  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  утворюють пристрій для акумулювання енергії. Загальний ККД таких пристроїв приблизно дорівнює 30-40%.

Основні типи паливних елементів:

- Твердооксидний паливний елемент;
- Паливний елемент з протонообмінною мембраною;
- Оборотної паливний елемент;
- Прямий метанольний паливний елемент;
- Розплавний карбонатний паливний елемент;
- Фосфорнокислий паливний елемент;
- Лужний паливний елемент.

Паливні елементи є перспективними складовими частинами для стаціонарних енергосистем.

## 11.6 ЕЛЕКТРОЛІЗ

Якщо електроди, що занурені в розчин електроліту, сполучити з джерелом постійного електричного струму, то в одержаному пристрої, який називається *електролізером* (рис.11.12), рух йонів набуває напрямленості: катіони переміщуються до катода (негативно зарядженого електрода) і відновлюються на ньому, а аніони – до анода (позитивно зарядженого електрода) і окиснюються там.

**Електроліз** – це сукупність окисно-відновних процесів, які відбуваються у розчинах чи розплавах електролітів при пропусканні через них постійного електричного струму.

Електроліз, по суті, є процесом, зворотним роботі гальванічного елемента, напрямок якого змінюється під дією зовнішнього електричного струму. Як і в гальванічних елементах, під час електролізу *на катоді проходить процес відновлення, а на аноді – окиснення*, однак розподілення знаків заряду на електродах протилежне тому, що спостерігається у гальванічному елементі, тобто *катод заряджений негативно, а анод – позитивно*.

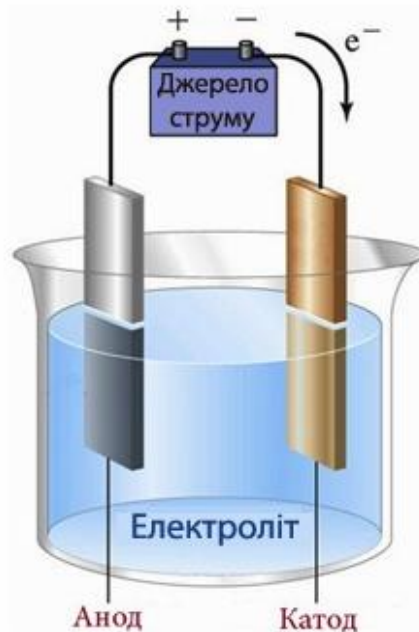
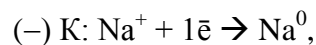
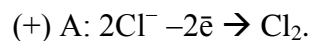


Рисунок 11.12 – Загальна схема електролізера

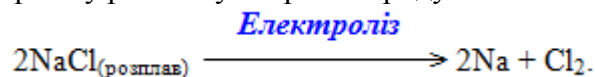
Як приклад розглянемо електроліз розплаву натрій хлориду (рис.11.13). Під дією електричного поля катіони Натрію  $\text{Na}^+$  рухаються до катода і приєднують електрони із зовнішнього ланцюгу:



а аніони Хлору  $\text{Cl}^-$  переміщуються до позитивно зарядженого анода і віддають надлишкові електрони:



Сумарне рівняння електролізу розплаву натрій хлориду можна записати так:



Зовсім інша картина спостерігається, якщо замість розплаву натрій хлориду помістити в електролізер розчин, що містить не тільки  $\text{NaCl}$ , але й  $\text{H}_2\text{O}$  (рис.11.14). З порівняння обох процесів видно, що у першому випадку продуктами електролізу є чистий металевий натрій і вільний хлор, а у другому – на аноді теж утворюється  $\text{Cl}_2$ , однак на катоді замість  $\text{Na}$  виділяється газ  $\text{H}_2$ , а з навколкатодного простору відводиться луг  $\text{NaOH}$  (з домішками  $\text{NaCl}$ ). Очевидно, що наявність води в системі радикально змінює схему електролізу розчину солі  $\text{NaCl}$  і зумовлює виникнення певних особливостей у перебігу електрохімічного процесу.



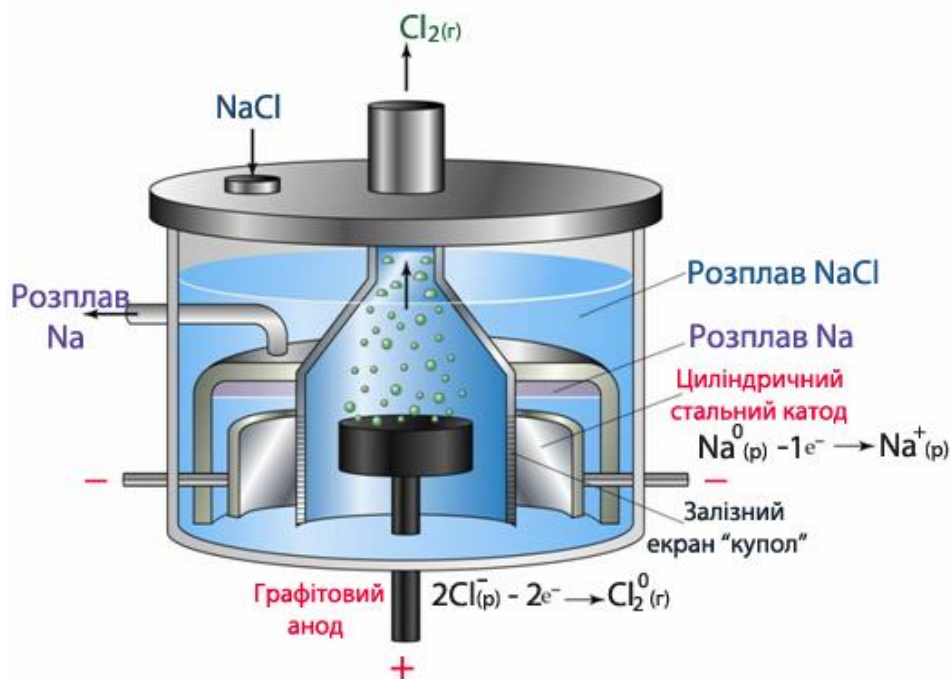


Рисунок 11.13 – Електроліз розплаву натрій хлориду NaCl

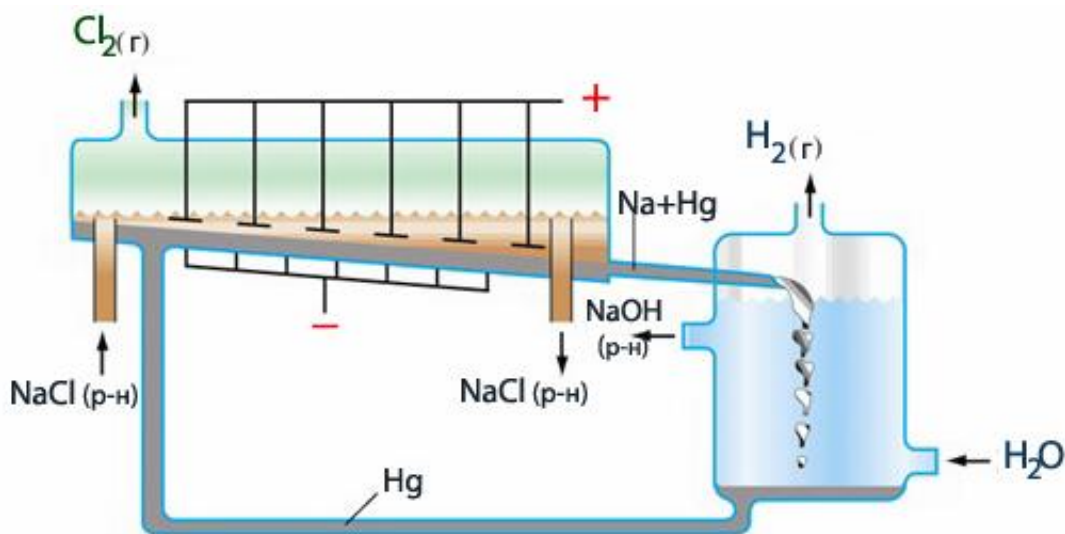


Рисунок 11.14 – Електроліз водного розчину натрій хлориду NaCl, при якому на електродах виділяються водень і хлор, а біля катода утворюється NaOH

### 11.6.1 ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Під час електролізу водних розчинів електролітів на електродах поряд з йонами електролітів можуть розряджатися молекули води та йони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , що утворюються внаслідок дисоціації  $\text{H}_2\text{O}$  під дією електричного струму. Характер електролітичних процесів значною мірою залежить насамперед від співвідношення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем (табл.11.1 і 11.3).

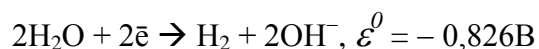
Таблиця 11.3 – Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем

<i>Напівреакція (відновлення окисленої форми)</i>	<i>Стандартний електродний потенціал <math>\varepsilon^0</math>, В</i>
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1,574
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,531
$BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow HBrO + 2H_2O$	+1,495
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,360
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
$O_2^0 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,07
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54
$NO_3^- + 2H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,78
$O_2^0 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,401
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	+0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	+0,15
$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	+0,14
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0,48
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,826
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93

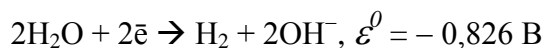
*Серед кількох імовірних електродних процесів при електролізі відбувається той, що потребує витрати найменшої роботи і зумовлюється мінімальною енергією. Тому на катоді у першу чергу відновлюється окиснена форма системи з більшим значенням електродного потенціалу, а на аноді окиснюється відновлена форма системи з меншим електродним потенціалом.*

**Катодні процеси** при електролізі водних розчинів електролітів підпорядковуються певним правилам розрядки.

*За наявності у розчині катіонів металів, що стоять на початку ряду напруг і мають значення електродних потенціалів набагато менші, ніж значення водневого електрода в нейтральному середовищі при  $pH=7$  ( $\varepsilon < -0,413V$ ), на катоді виділяється тільки водень (табл.11.4 і 11.5) внаслідок відновлення води (із нейтральних або лужних розчинів):*



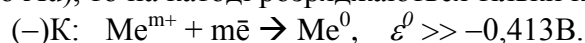
*або йонів Гідрогену (із кислого середовища):*



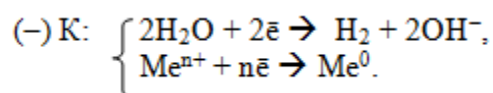
Таблиця 11.4 – Реакційна здатність і катодні процеси з електролітами, що містять катіони металів, для яких  $\varepsilon^0 < -2,7V$

Метал	Йон металу	Реакційна здатність	Електроліз (на катоді)
Eu	Eu <sup>2+</sup>	<p style="text-align: center;">Метали взаємодіють з водою з виділенням водню H<sub>2</sub></p>	<p style="text-align: center;">При електролізі водних розчинів солей на катоді виділяється водень H<sub>2</sub></p>
Sm	Sm <sup>2+</sup>		
Li	Li <sup>+</sup>		
Cs	Cs <sup>+</sup>		
Rb	Rb <sup>+</sup>		
K	K <sup>+</sup>		
Ra	Ra <sup>2+</sup>		
Ba	Ba <sup>2+</sup>		
Sr	Sr <sup>2+</sup>		
Ca	Ca <sup>2+</sup>		
Na	Na <sup>+</sup>		

1. Якщо катіон електроліту має більш додатний електродний потенціал, ніж  $-0,413\text{В}$  (приблизно від Sn до Au), то на катоді розряджаються тільки катіони металу (табл.10.6):



2. Якщо потенціал металу близький до величини  $-0,413\text{В}$  (метали середньої частини ряду напруг, від Al, Ti до ~Ni, табл.11.7), то на катоді можуть одночасно відновлюватися і молекули води, і катіони металу:



Пріоритетний напрямок процесу в цьому випадку залежить від умов проведення електролізу: густини струму (відношення сили струму до робочої поверхні електрода), температури, складу розчину, концентрації електроліту, реакції середовища тощо. Так, у кислих розчинах найчастіше відбувається виділення водню, а у нейтральних і лужних розчинах – переважно відновлення катіонів металів з розчину.

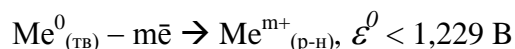
*За наявності в електроліті кількох видів катіонів у першу чергу відновлюються ті, що мають більш додатне значення електродного потенціалу.*

**Анодні процеси** при електролізі водних розчинів електролітів визначаються у першу чергу матеріалом анода і природою аніона.

1. Залежно від матеріалу аноди поділяють на дві групи:

- **інертні**, або **нерозчинні аноди** (графіт, Au, Pt, Ir, Ta), які не піддаються окисненню під час електролізу. *Інертні аноди* не беруть участі в електрохімічних процесах завдяки хімічній стійкості щодо розчину електроліту та продуктів електролізу, тому їх найчастіше використовують для електролізу солей тих металів, що розміщуються від початку ряду напруг до Al включно;
- **активні**, або **розчинні аноди**, що окиснюються у ході електролізу. У випадку розчинних анодів спостерігається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо його стандартний електродний потенціал менший, ніж стандартний електродний потенціал кисневого електроду ( $+1,229\text{В}$ ), наприклад: Cu, Ag, Ni, Sn,

Zn. При електролізі з розчинним анодом матеріал аноду розчиняється внаслідок окиснення



і переходить у розчин у вигляді катіонів, які переміщуються до катода, а потім відновлюються та осідають на ньому. Для запобігання забрудненню електроліту сторонніми йонами при електролізі з розчинним анодом використовують розчин з одноіменним катіоном, наприклад, для срібного анода застосовують розчин  $\text{AgNO}_3$ .

Таблиця 11.5 – Реакційна здатність і катодні процеси з електролітами, що містять катіони металів, для яких  $-2,7\text{В} < \varepsilon^0 < -1,7\text{В}$

Метал	Йон металу	Реакційна здатність	Електроліз (на катоді)
Ac	Ac <sup>3+</sup>	<b>Метали взаємодіють з неокислювальними кислотами з виділенням водню H<sub>2</sub></b>	<b>При електролізі водних розчинів солей, що містять катіони таких металів, на катоді виділяється водень H<sub>2</sub></b>
La	La <sup>3+</sup>		
Ce	Ce <sup>3+</sup>		
Pr	Pr <sup>3+</sup>		
Nd	Nd <sup>3+</sup>		
Pm	Pm <sup>3+</sup>		
Gd	Gd <sup>3+</sup>		
Tb	Tb <sup>3+</sup>		
Mg	Mg <sup>2+</sup>		
Y	Y <sup>3+</sup>		
Dy	Dy <sup>3+</sup>		
Am	Am <sup>3+</sup>		
Ho	Ho <sup>3+</sup>		
Er	Er <sup>3+</sup>		
Tm	Tm <sup>3+</sup>		
Lu	Lu <sup>3+</sup>		
Sc	Sc <sup>3+</sup>		
Pu	Pu <sup>3+</sup>		
Th	Th <sup>4+</sup>		
Np	Np <sup>3+</sup>		
U	U <sup>3+</sup>		
Hf	Hf <sup>4+</sup>		
Be	Be <sup>2+</sup>		
Al	Al <sup>3+</sup>		

Таблиця 11.6 – Реакційна здатність і катодні процеси з електролітами, що містять катіони металів, для яких  $0 < \varepsilon^0 < +1,5\text{В}$

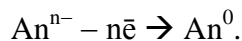
Метал	Йон металу	Реакційна здатність	Електроліз (на катоді)
W	W <sup>3+</sup>	<b>Низька реакційна здатність: не реагують з водою, не витісняють Н з кислот</b>	<b>При електролізі водних розчинів солей, що містять катіони таких металів, на катоді виділяється тільки метал у чистому вигляді</b>
Sb	Sb <sup>3+</sup>		
Bi	Bi <sup>3+</sup>		
Ge	Ge <sup>2+</sup>		
Re	Re <sup>3+</sup>		
Co	Co <sup>3+</sup>		
Cu	Cu <sup>2+</sup>		
Tc	Tc <sup>2+</sup>		
Ru	Ru <sup>2+</sup>		
Mn	Mn <sup>3+</sup>		
Cu	Cu <sup>+</sup>		
Po	Po <sup>3+</sup>		
Te	Te <sup>4+</sup>		
Rh	Rh <sup>2+</sup>		
Po	Po <sup>2+</sup>		
W	W <sup>6+</sup>		
Rh	Rh <sup>3+</sup>		
Tl	Tl <sup>3+</sup>		
2Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>		
Ag	Ag <sup>+</sup>		
Pb	Pb <sup>4+</sup>		
Pd	Pd <sup>2+</sup>		
Os	Os <sup>2+</sup>		
Hg	Hg <sup>2+</sup>		
Ir	Ir <sup>3+</sup>		
Pt	Pt <sup>2+</sup>		
Au	Au <sup>+</sup>		
Au	Au <sup>3+</sup>		

Таблиця 11.7 – Реакційна здатність і катодні процеси з електролітами, що містять катіони металів, для яких  $-1,7\text{В} < \varepsilon^0 < 0\text{В}$

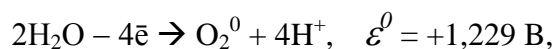
Метал	Іон металу	Реакційна здатність	Електроліз (на катоді)
Ti	Ti <sup>2+</sup>	Метали взаємодіють з неокиснювальними кислотами з виділенням водню H <sub>2</sub>	При електролізі водних розчинів солей, що містять катіони таких металів, можливий перебіг конкуруючих реакцій: 1. виділення H <sub>2</sub> , 2. виділення металу у чистому вигляді
Zr	Zr <sup>4+</sup>		
Ti	Ti <sup>3+</sup>		
Yb	Yb <sup>3+</sup>		
Ti	Ti <sup>4+</sup>		
Mn	Mn <sup>2+</sup>		
V	V <sup>2+</sup>		
Nb	Nb <sup>3+</sup>		
Pa	Pa <sup>5+</sup>		
Cr	Cr <sup>2+</sup>		
V	V <sup>3+</sup>		
Zn	Zn <sup>2+</sup>		
Cr	Cr <sup>3+</sup>		
Ga	Ga <sup>3+</sup>		
Ga	Ga <sup>2+</sup>		
Fe	Fe <sup>2+</sup>		
Cd	Cd <sup>2+</sup>		
In	In <sup>3+</sup>		
Pi	Pi <sup>+</sup>		
Co	Co <sup>2+</sup>		
Ni	Ni <sup>2+</sup>		
Te	Te <sup>2+</sup>		
Mo	Mo <sup>3+</sup>		
In	In <sup>+</sup>		
Sn	Sn <sup>2+</sup>		
Pb	Pb <sup>2+</sup>		
H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>		

2. Залежно від природи аніона на інертних електродах при електролізі можуть протікати різні процеси:

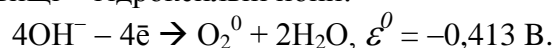
- Якщо у розчині присутні аніони безоксигенових кислот (S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, за винятком F<sup>-</sup>), то відбувається їх окиснення:



- За наявності в електроліті оксигеновмісних аніонів (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> та ін.) та йонів фтору F<sup>-</sup> у кислому та нейтральному середовищах розряджаються молекули води:



а у лужному середовищі – гідроксильні йони:



*Якщо розчин чи розплав електроліту містить декілька видів аніонів, то у першу чергу окиснюються ті, що мають менше значення електродного потенціалу.*

*У випадку розчинних анодів відбувається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо його стандартний електродний*

потенціал менше, ніж стандартний електродний потенціал кисневого електрода (+1,229В).

### 11.6.2 ЗАКОНИ ЕЛЕКТРОЛІЗУ

Електрохімічні процеси, що відбуваються під час електролізу, кількісно описуються законами Фарадея (1833р.).

**Перший закон Фарадея:**

Маса речовини  $m$ , яка піддається електрохімічному перетворенню на електроді, пропорційна кількості електрики  $q$ , що проходить через електроліт, і не залежить від інших чинників:

$$m = A_e \cdot q, \quad (11.14)$$

де  $A_e$  – електрохімічна еквівалентна маса, яка визначається масою речовини, виділеною на електроді при проходженні через нього 1Кл електрики:

$$A_e = \frac{m}{q} \quad (11.15)$$

Однак електрохімічну еквівалентну масу зручніше розглядати як відношення еквівалентної маси  $m_{\text{екв}}$  до сталої Фарадея  $F$ :

$$A_e = \frac{m_{\text{екв}}}{F} = \frac{M}{zF}. \quad (11.16)$$

Фізичний зміст сталої Фарадея полягає у тому, що  $F$  характеризує заряд одного еквівалента речовини, яка піддається електрохімічному перетворенню. Це стає зрозумілим виходячи з того, що один моль еквівалентів речовини несе  $6,022 \cdot 10^{23}$  елементарних зарядів (стала Авогадро), а елементарний заряд дорівнює  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  Кл. Звідси стала Фарадея:

$$F = N_A \cdot e = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ Кл/моль} \approx 96500 \text{ Кл/моль}.$$

Кількість електрики  $q$  (Кл) дорівнює добутку сили струму  $I$  (А) на тривалість електролізу  $\tau$  (с), тому перший закон Фарадея можна записати у вигляді

$$m = A_e \cdot I \cdot \tau \quad (11.17)$$

або з урахуванням (11.16):

$$m = \frac{m_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F}. \quad (11.18)$$

Якщо речовина виділяється на електроді у газоподібному стані, то її об'єм обчислюють за рівнянням

$$V_{\text{газу}} = \frac{V_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F} . \quad (11.19)$$

Для практичних розрахунків рівняння (11.18) уточнюють, використовуючи *коефіцієнт виходу за струмом*  $\omega$ :

$$m_{\text{факт}} = \frac{\omega m_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F} . \quad (11.20)$$

$$V_{\text{газу факт}} = \frac{\omega V_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F} . \quad (11.20a)$$

Коефіцієнт виходу за струмом  $\omega$  показує відношення маси речовини, що фактично виділилась  $m_{\text{факт}}$ , до теоретично можливої  $m_{\text{теор}}$ :

$$\omega = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} . \quad (11.21)$$

### **Другий закон Фарадея:**

*Маси речовин, що виділяються на електродах під дією однакової кількості електрики, пропорційні еквівалентним масам цих речовин:*

$$\frac{m_1}{m_{\text{екв.1}}} = \frac{m_2}{m_{\text{екв.2}}} , \quad \text{якщо } q_1 = q_2 . \quad (11.22)$$

Із другого закону Фарадея випливає, що у послідовно підключених електролізерах ( $I = \text{const}$ ,  $\tau = \text{const}$ ) маси речовин, що утворюються на електродах, прямо пропорційні їх хімічним еквівалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} . \quad (11.23)$$

Отже, при електролізі на катоді та на аноді електрохімічному перетворенню піддаються однакові кількості еквівалентів за умови однакової кількості електрики:

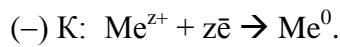
$$n_{\text{екв1}} = n_{\text{екв2}} , \quad \text{якщо } q_1 = q_2 . \quad (11.24)$$

### **11.6.3 ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ**

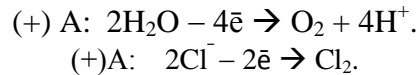
Електроліз є основою багатьох виробничих процесів, широко розповсюджених майже в усіх галузях сучасної промисловості. Розглянемо найважливіші з них.

**1. Добування хімічно чистих речовин.** Електролізом розчинів солей одержують метали Cu, Zn, Cd, Ni та ін. При цьому на катоді відбувається відновлення катіонів металів із розчинів, отриманих при фізичній та хімічній переробці природних руд згідно із загальною схемою:





На аноді, як правило, виділяється кисень (якщо сировиною є сульфатні руди) або – рідше – хлор, якщо електролізу піддають хлориди металів:



Електролізом розплавів сполук одержують Al, Mg, Na, Li, Ca, Be, а також тугоплавкі метали (W, Mo, Ta, Ti, Zr, V, Nb) та сплави.

При електролізі розплавів іноді виникають серйозні екологічні проблеми. Наприклад, при електролітичному одержанні Al із розплавів, які містять йони фтору, в атмосферу звільнюються токсичні сполуки F<sup>-</sup>. При використанні графітових анодів вуглець окиснюється з утворенням шкідливих речовин (CO, HCN тощо), тому в останній час аноди виробляють переважно з напівпровідникових матеріалів. Електролітичне одержання Mg супроводжується виділенням дуже отруйного діоксиду. Для запобігання цьому небажаному явищу розплав попередньо очищують від органічних домішок.

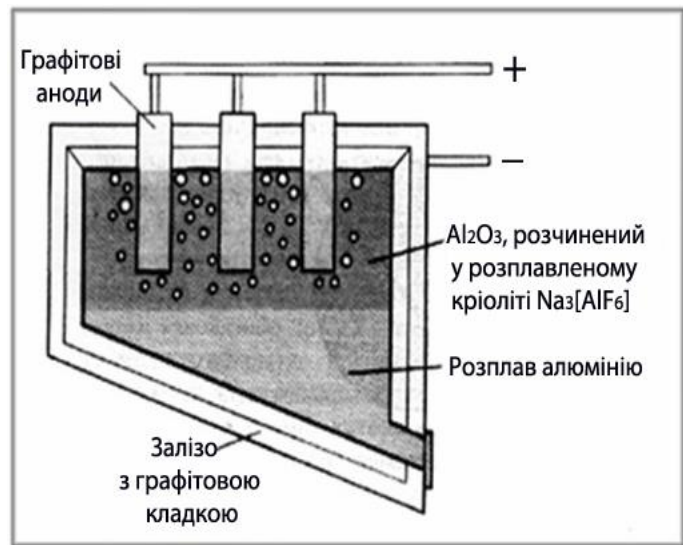
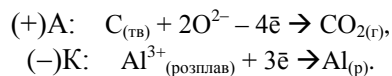
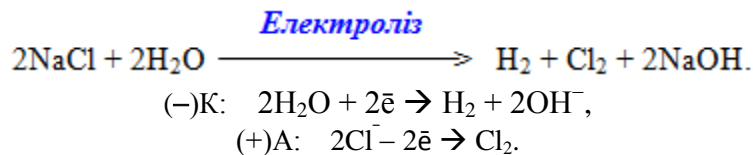


Рисунок 11.15 – Схема електролітичного одержання алюмінію

Особливе значення набув електроліз після розробки електролітичного способу добування алюмінію. Як сировину використовують алюміній оксид, який вилучають з мінералу бокситу. Після попереднього очищення бокситу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розчиняють у розплавленому кріоліті Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>], внаслідок чого утворюється струмопровідний розчин. Його піддають електролізу з графітовими електродами (рис. 11.15). Завдяки тому, що розплавлений алюміній має більшу густину, ніж розплав суміші Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>] і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чистий алюміній накопичується у нижній частині електролізера, звідки його виливають у спеціальні форми. Процентний вміст Al у металі доходить до 99,5%. На електродах проходять реакції:



До найбільш багатотоннажних електролітичних виробництв належить електроліз водного розчину NaCl (рис. 11.16), при якому одержують H<sub>2</sub> на катоді, Cl<sub>2</sub> на аноді та розчин NaOH в електролізері за схемою:



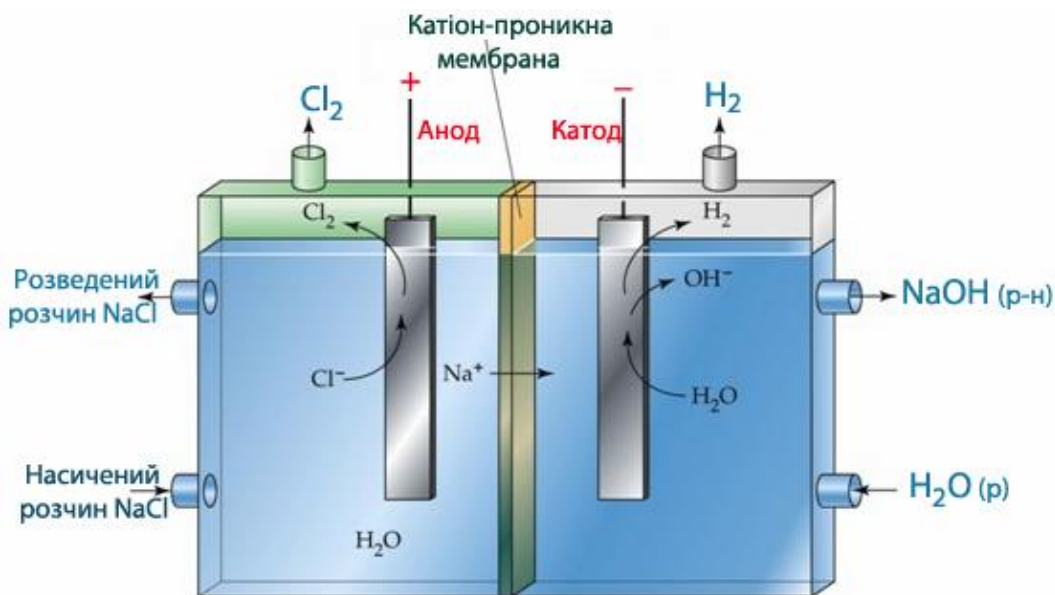


Рисунок 11.16 – Схема електролізу водного розчину натрій хлориду NaCl

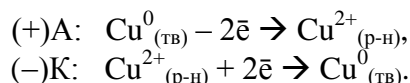
Крім цих речовин, методом електролізу виробляють  $F_2$  із розплаву NaF,  $H_2$  і  $O_2$  із води (за наявності NaOH),  $MnO_2$  із розчину  $MnSO_4$ , а також велику кількість окисників ( $KMnO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $KClO$ ) і деякі органічні сполуки, наприклад, анілін із нітробензену.

**2. Рафінування (очищення) металів** застосовується для одержання високочистих Cu, Ni, Au, Ag, Pb, Sn, Fe. З цією метою пластину із забрудненого металу підключають анодно до джерела постійного електричного струму і поміщають в електролізер, який містить розчин солі цього металу та деякі технологічно необхідні компоненти. За катод використовують стрижень із попередньо очищеного металу. Під час пропускання електричного струму відбувається розчинення анода. Метал окиснюється і переходить у розчин у вигляді катіонів, які переміщуються до катода і розряджаються на ньому, утворюючи компактний осад чистого металу. Домішки, що містились у забрудненому металі, частково випадають зі стрижня у вигляді шламу (якщо їх потенціал має більш додатне значення порівняно з основним металом), а частково розчиняються (якщо їх потенціал має більш від'ємне значення, ніж основний метал) і переходять у електроліт, звідки їх періодично вилучають спеціальними методами.

Найчастіше електролітичному рафінуванню піддають мідь. Спочатку її одержують хімічним шляхом при обпалюванні купрум(I) сульфідом  $Cu_2S$ :



Така мідь називається губчастою, її чистота не перебільшує 99% і містить домішки Fe, Zn, Au, Ag. Деякі домішки помітно знижують електропровідність металеві міді. Тому губчасту мідь поміщають в електролізер і сполучають анодно з джерелом постійного електричного струму (рис.11.17а), а тонкі листи попередньо очищеної міді відіграють роль катода. Електролітом є водний розчин, що містить суміш  $H_2SO_4$  і  $CuSO_4$ . При пропусканні електричного струму мідний анод розчиняється, а чиста мідь осаджується на катоді:



Деякі домішки (Zn і Fe), що окиснюються легше, ніж Cu, разом з міддю розчиняються на аноді (рис.11.17б). Оскільки вони відновлюються важче, ніж Cu, то регулюючи напруження струму в ланцюгу можна уникнути їх осадження на катоді. Інші домішки (Ag і Au), що окиснюються важче, ніж Cu, не розчиняються, але у міру розчинення анода вони скупчуються на дні електролізера у вигляді анодного мулу, який періодично вилучають звідти. Анодний мул є джерелом добування золота і срібла. Електролітична мідь містить до 99,95% Cu.



Рисунок 11.17 – Електролітичне рафінування міді: а) виробничий процес рафінування; б) схема процесу

Електролітичне рафінування дозволяє одержувати метали з дуже низьким вмістом домішок (0,02–0,005%). При утилізації анодного шламу добувають Au, Ag, Se, Te, а з рідкого електроліту – Ni, Fe, Zn та інші активні метали. Це значною мірою виправдовує великі витрати електроенергії на процес рафінування.

**3. Гальваностегія** – це електролітичний процес покриття одного металу іншим, більш стійким у механічному і хімічному відношенні. Гальванічними називають одержані за допомогою електролізу металеві покриття товщиною 1–100мкм на поверхні певного виробу чи деталі. Для цього придатні усі метали, які відповідно до правил розрядки здатні виділятися на катоді. Покриття наносять при електролізі розчинів солей з використанням розчинного анода (нікелювання, кадміювання, цинкування, лудження оловом, сріблення) чи з використанням інертного анода (золочення, хромування). До золочення чи сріблення звичайно звертаються для покращення зовнішнього вигляду металевих виробів, а до нанесення металів, що виявляють стійкість до дії окисників (хром, нікель) – при необхідності зберігання металу від окиснення і надання йому додаткової міцності.

Виріб, на який наноситься гальванічне покриття, завжди є катодом. Його попередньо очищують, полірують, знежирюють і занурюють в електролізер у якості катода. Електролітом беруть розчин солі того металу, яким здійснюється покриття, а анодом – пластину з того ж металу. Для досягнення більш рівномірної покривної плівки виріб поміщають між двома анодними пластинами. Прикладом гальваностегії може бути нікелювання (рис.11.18а) або міднення (рис.11.18б) сталевих виробів.

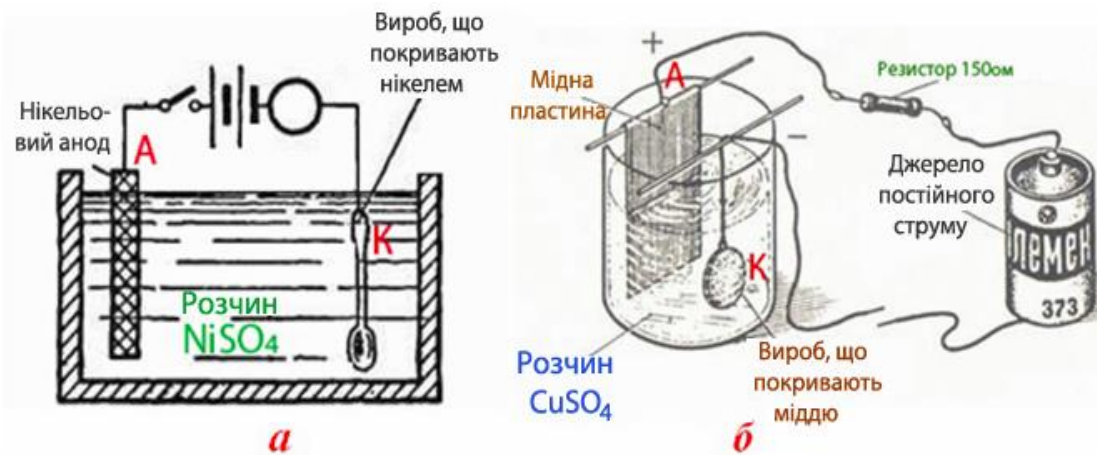


Рисунок 11.18 – Нанесення металевих покриттів на сталіні вироби методом гальваностегії: а) нікелювання; б) міднення

Гальванічні покриття мають різні призначення:  
 захист від корозії (покриття із Zn, Cd, Sn);  
 захисно-декоративні функції (Ni, Cr, Au, Ag);  
 підвищення електричної провідності (Cu, Ag, Au);  
 збільшення стійкості до зношення (Cr, Rh, Pd);  
 одержання магнітних плівок (сплави Ni–Co, Ni–Fe);  
 покращення відбивальних властивостей поверхні (Ag, Rh, Pd, Cr);  
 зменшення коефіцієнта тертя (Pb, Cr, Sr, Ir);  
 покращення здатності до паяння (Sn, Pb).

**4 Гальванопластика** – це процес одержання точних металевих копій з рельєфних поверхонь методом катодного електроосадування. За допомогою гальванопластики виготовляють копії монет, медалей, барельєфів, матриць для пресування різних виробів (грампластинок, ювелірних прикрас, скульптур, гравюр) і тиснення шкіри та паперу, а також відбитки радіотехнічних схем, друкарські кліше та інші предмети складної конфігурації.

Спосіб відрізняється виключно високою точністю відтворення рельєфу виробу. Для одержання копій спочатку роблять зліпки деталі з пластичного матеріалу (наприклад, з воску), покривають зліпок графітовим пилом для надання йому електропровідності, а потім занурюють в електролізер у якості катода і нарощують на ньому шар металу необхідної товщини. Наприкінці при нагріванні зліпку розтоплюють віск. Як видно, гальванопластика принципово не відрізняється від гальваностегії (рис.11.19).

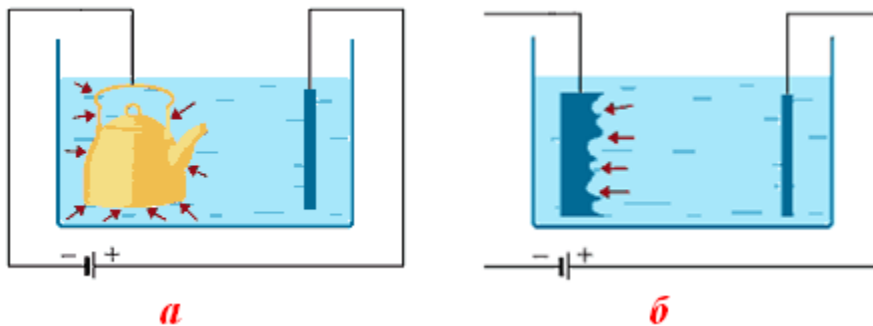


Рисунок 11.19 – Спрощена схема: а) гальваностегії; б) гальванопластики



Однак гальваностегічні та гальванопластичні процеси мають свої особливості, пов'язані з методами підготовки поверхні перед осадженням на неї металу. В гальваностегії поверхню обробляють так, щоб покриття міцно зціплювалося з нею, а в гальванопластиці, навпаки, покриття повинно легко відділятися. Ще одна відмінність: для гальваностегічних покриттів використовують будь-які метали і сплави, в гальванопластиці застосовують найчастіше мідь, нікель і срібло. З урахуванням того, що гальванопластичні покриття мають порівняно з гальваностегічними значно більшу товщину, склад електролітів і технологічні режими для обох методів також певним чином відрізняються, але при цьому використовується ідентичне обладнання як для гальваностегії, так і для гальванопластики.

**5. Електрохімічна анодна обробка металів** – електролітичний метод формування виробів складної конфігурації із твердих та тугоплавких металів, які важко піддаються механічній обробці. Метод використовується для оброблення лопатей турбін, штампів, прес-форм, одержання отворів і порожнин, для фрезування, гостріння та шліфування деталей, заточування інструментів.

При електрохімічній обробці та ділянка деталі, що підлягає видаленню, відіграє роль анода і розчиняється при проходженні електричного струму (рис.11.20). До негативного полюса джерела струму підключають катод, на якому виділяється водень. Між електродами зберігається невеликий зазор, для чого у міру розчинення анода катод автоматично переміщується. Мала відстань між електродами (до 0,1мм) і використання електроліту з великою електричною провідністю (розчини NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaOH) забезпечують високу швидкість процесу завдяки великій густині струму.

У зазор між електродами через порожнину всередині катода під тиском (10<sup>6</sup>Па) подається електроліт, який проходить по міжелектродному простору і примусово виносить звідти продукти анодного розчинення і газоподібні продукти катодної реакції. Надзвичайно швидкий рух електроліту дозволяє знизити поляризацію та запобігти пасивації і перегріванню анода. Розмір і форма катода (інструмента) зумовлюють одержання виробу бажаної конфігурації.

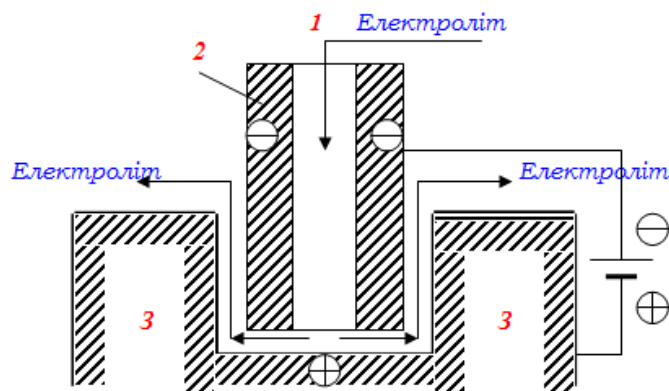
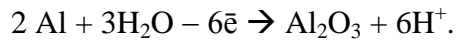
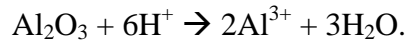


Рисунок 11.20 – Схема електрохімічної обробки металів: 1 – розчин електроліту; 2 – катод (інструмент); 3 – анод (виріб)

**6. Анодне окиснення (анодування)** найчастіше застосовується для обробки Mg, Al, Ti та сплавів на їх основі. У цьому методі деталь відіграє роль анода, а роль катода – свинець чи будь-який метал, що не взаємодіє з електролітом. За електроліт використовують розчин сульфатної, ортофосфатної, хроматної, борної або щавлевої кислот. При анодуванні на катоді виділяється H<sub>2</sub>, а на аноді спостерігається складний процес. На прикладі алюмінію цей процес можна виразити сумарним рівнянням



Поряд з утворенням оксиду відбувається його часткове розчинення у кислоті:



Внаслідок цього плівка набуває поруватості, йони Алюмінію проникають через пори і процес нарощування плівки продовжується. Оксидна плівка має дуже цінні якості. Вона тверда, а завдяки малим розмірам пор легко просочується різними речовинами, які можуть підвищувати корозійну стійкість поверхні, стійкість до зношування або електричний опір (до  $10^{14}$  Ом·см).

**7. Хемотроніка** – використання електрохімічних процесів для хімічного перетворення інформації. Точність відтворення електрохімічних законів, зручність вимірювання та перетворення електричних величин дозволяє застосовувати електрохімічні явища для побудови спеціальних приладів – хемотронів. Їх робота базується на виникненні поляризації і змінюванні маси (об'єму) речовини при пропусканні електричного струму через систему електроліт–метал, а також на електрокінетичних явищах, зумовлених змінюванням поверхневого натягу на межі метал–електроліт залежно від величини потенціалу.

Простіший хемотронний прилад (електрохімічна комірка) уявляє собою мініатюрну скляну чи пластмасову ампулу, заповнену розчином електроліту (рис.11.21). Як електроліт застосовують водні розчини кислот, солей і основ, до яких додають різні модифікатори (наприклад, органічні розчинники – для розширення діапазону робочих температур до  $-60^\circ\text{C}$ ). Перспективним є використання твердих електролітів з аномально високою йонною провідністю ([RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>](#), [Ag<sub>3</sub>SI](#) и др.). Електроди виготовляють з [Pt](#), [Ag](#), [Al](#), [Zn](#) чи їх сплавів; часто використовують ртутні електроди ([Hg](#)).



Рисунок 11.21 – Зовнішній вигляд одного з типів хемотронів

Серед хемотронів найбільш відомими є такі прилади:

*Електрохімічні електроди*, в яких випрямлення електричного струму відбувається за рахунок концентраційної поляризації. Для цього ампулу заповнюють розчином, що містить окиснену і відновлену форми певної сполуки, концентрації яких відрізняються між собою приблизно у 10–100 разів. В ампулу вводять два інертних електроди, причому поверхня одного з них набагато менша, ніж поверхня іншого, тому електричний струм у системі лімітується процесами на мікроелектроді. Залежно від співвідношення концентрацій окисненої та відновленої форм, а також від знака поданого на електрод потенціалу протікає пряма чи зворотна реакція, що і зумовлює випрямлення електричного струму.

*Електрохімічний інтегратор* працює на принципах електролізу і складання усіх імпульсів, що збуджуються внаслідок змінювання концентрацій в анодному і катодному просторі, які вимірюються калориметричним або потенціометричним методом.

*Електрохімічний модулятор світлового потоку* базується на змінюванні прозорості електрода за рахунок осадження на ньому металу, швидкість виділення якого регулюється іншим електродом.

Хемотрони використовують як датчики механічних, акустичних і сейсмічних коливань, оптичних модуляторів, посилювачів, випрямлячів, реле часу, генераторів струму і напруги, запам'ятовуючих та інтегруючих елементів інформаційно-обчислювальних комплексів.

## **11.7 НАПРУГА РОЗКЛАДАННЯ. ПОЛЯРИЗАЦІЯ**

Для практичного здійснення електролізу з конкретним електролітом необхідна певна мінімальна порогова напруга, значення якої тим вище, чим важче розряджаються на електродах аніони і катіони.

**Напруга розкладання електроліту**  $U_{\text{розкл}}$  – це найменша різниця між електродними потенціалами анода і катода, при якій починається перебіг електролізу:

$$U_{\text{розкл}} = \varepsilon_A - \varepsilon_K. \quad (11.25)$$

Напруга розкладання за стандартних умов називається **стандартною напругою розкладання**:

$$U_{\text{розкл}}^0 = \varepsilon_A^0 - \varepsilon_K^0. \quad (11.26)$$

Фактична напруга розкладання завжди має більші значення, ніж розрахована  $U_{\text{розкл}}$ . Це пояснюється так: рівноважні електродні потенціали характеризують стрибок потенціалу на межі поділу фаз метал-розчин електроліту за умов відсутності електричного струму. А за наявності електричного струму відбуваються різні додаткові процеси, які спричиняють змінення електродних потенціалів.

*Відхилення фактичного електродного потенціалу  $\varepsilon_i$  від рівноважного  $\varepsilon$ , яке виникає внаслідок перебігу електрохімічних процесів під дією зовнішнього електричного струму, називається поляризацією  $\eta$ :*

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon. \quad (11.27)$$

Поляризація спостерігається як на аноді, так і на катоді.

*Анодна поляризація  $\eta_A$  зміщує потенціал анода у бік більш додатних значень, а катодна поляризація  $\eta_K$  зміщує потенціал катода у бік більш від'ємних значень.*

Слід зазначити, що явище поляризації виникає не тільки при електролізі, але і під час будь-яких електрохімічних процесів, у тому числі при роботі гальванічного елемента і у випадку електрохімічної корозії.

З урахуванням поляризації напруга розкладання електроліту, при якій реально починається виділення кінцевих продуктів електролізу, буде більшою, ніж теоретично обчислена:

$$U_{\text{розкл}} = (\varepsilon_A + \eta_A) - (\varepsilon_K - \eta_K). \quad (11.28)$$



На поляризацію впливають певні чинники: густина струму, природа і стан поверхні електрода, склад і концентрація електроліту, температура, швидкість перемішування тощо. Залежно від того, вплив якого чинника відіграє найбільш помітну роль, розрізняють декілька видів поляризації:

**1. Концентраційна поляризація** зумовлюється різницею між концентрацією електроліту в об'ємі розчину і концентрацією безпосередньо поруч із електродом. Змінення приелектродної концентрації відбувається внаслідок перебігу електрохімічних процесів та сповільнення дифузії, яка спричиняє зменшенню швидкості підведення реагуючих речовин до електрода і відведення від нього продуктів реакції.

Концентраційна поляризація пропорційна різниці логарифмів активностей (або концентрацій) йонів у приелектродному шарі  $a_s$  і в об'ємі розчину  $a_v$ :

$$\eta_{\text{конц}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_s}{a_v} \sim \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_v}. \quad (11.29)$$

Встановлено, що концентраційна поляризація підвищується, якщо зростає густина струму, сповільнюється дифузія, зменшується концентрація реагенту або збільшується розмір дифузійного шару – тонкого шару біля поверхні електрода, де перемішування не відбувається (конвекція відсутня), а молекули переміщуються лише завдяки дифузії.

Концентраційна поляризація при електролізі – шкідливе явище, яке призводить до непродуктивної витрати електроенергії. Певною мірою її можна знизити, перемішуючи електроліт і підвищуючи температуру, але повністю усунути її не вдається.

**2. Хімічна поляризація** виникає при змінненні поверхневого складу електрода внаслідок його реакції з середовищем чи з електролітом при проходженні електричного струму.

**3. Газова поляризація** спостерігається у тих випадках, коли внаслідок електрохімічних процесів виділяються газоподібні продукти.

При цьому утворення газу протікає у декілька стадій:

розрядка йонів,

адсорбція на електроді,

рекомбінація атомів у молекули,

десорбція молекул,

зародження газової кульки, її розвиток і відривання від поверхні електрода.

У результаті цих процесів поверхня електрода покривається шаром адсорбованого газу, що сприяє змінненню електродного потенціалу. При високій густині струму кількість газу, що виділяється, може бути настільки значною, що електрод повністю ізолюється і процес припиняється.

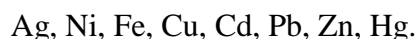
Газову поляризацію зменшують за допомогою *деполяризаторів* – речовин, що реагують з атомарними газами, утворюючи рідкі речовини. Наприклад, катодними деполяризаторами для атомарного водню можуть бути сильні окисники ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$ ), які окиснюють  $\text{H}^0$  до води, а анодними деполяризаторами для атомарного кисню – сильні відновники ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_3$ ), які зв'язують атоми  $\text{O}$  у момент їх розрядки.

**4. Електрохімічна поляризація**, яку частіше називають *перенапругою*, зумовлюється сповільненістю власно електрохімічних стадій електродного процесу – окиснення та

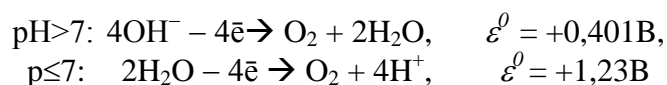
відновлення. Тобто перенапряга пов'язана лише з повільною кінетикою електрохімічних реакцій і залежить від густини струму.

Перенапряга виділення більшості металів на катоді, як правило, невелика. При мінімальній густині струму вона коливається у межах  $10^{-3}$ – $10^{-1}$ В, а деякі метали (Au, Hg, Sn, Pb) виділяються із водних розчинів їх солей майже зовсім без перенапряги.

Найбільш високих значень перенапряга досягає під час виділення водню і кисню. Водень на катоді виділяється при потенціалі, суттєво більш від'ємному, ніж рівноважний потенціал, який відповідає рН даного розчину. Перенапряга виділення водню залежить від природи катода і стану його поверхні. Найменшою є перенапряга виділення водню на золоті та гладкій платині, а на губчастій платині вона взагалі відсутня. Далі за збільшенням величини перенапряги виділення водню метали можна розташувати у ряд:



Перенапряга виділення кисню на аноді за однією із схем



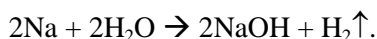
виявляється у зміщенні його потенціалу від рівноважного потенціалу кисневого електрода в бік додатних значень при відповідному рН. При цьому потенціал анодного виділення кисню набуває настільки великих значень, що задовго до їх досягнення більшість металевих анодів стають нестійкими і розчиняються.

Воднева і киснева перенапряги відіграють двоїсту роль в електрохімічних процесах. Їх негативна дія пов'язана з додатковою витратою електроенергії при промисловому одержанні  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  електролітичним способом. Однак у деяких випадках перенапряга виявляється корисною, оскільки дозволяє проводити такі електрохімічні процеси, які без перенапряги неможливі. Наприклад, завдяки явищу перенапряги виділення водню вдається осаджувати із водних розчинів не тільки Pb, Sn, Ni, але і Fe, Cr, Zn. Здатність аніонів до розрядки теж значною мірою залежить від перенапряги. Так, завдяки великій перенарузі виділення кисню при електролізі розчинів, що містять йони хлору чи бромю, на платиновому аноді виділяється відповідно  $\text{Cl}_2$  ( $\varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{В}$ ) і  $\text{Br}_2$  ( $\varepsilon_{\text{Br}_2/2\text{Br}}^0 = +1,06\text{В}$ ), а не  $\text{O}_2$ , хоч у нейтральному і кислому середовищах рівноважний потенціал кисневого електрода нижчий, ніж у хлору і бромю.

## 11.7 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

**Приклад 11.1.** Які процеси будуть спостерігатися, якщо шматочок металевого натрію помістити у розчин мідного купоросу  $\text{CuSO}_4$ ?

**Розв'язок.** Як впливає з електрохімічного ряду напруг металів, натрій є набагато активнішим від міді, однак при його контакті з розчином мідного купоросу Na взаємодіє не з  $\text{CuSO}_4$ , а з водою. Отже, буде спостерігатися виділення водню:

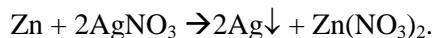


**Приклад 11.2.** Як зміниться маса цинкової пластини при зануренні її у розчини таких солей:

а)  $\text{AgNO}_3$ ; б)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; в)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ?

**Розв'язок.** Необхідно зауважити, що у випадку взаємодії Zn з сіллю пластина почне розчинятися, але одночасно на ній буде осаджуватися відновлений метал із розчиненої солі, тому змінення маси цинкової пластини залежить від співвідношення еквівалентних мас цинку і металу. Позначимо вихідну масу цинкової пластини через  $m$ .

**а)** Згідно з положенням у електрохімічному ряді напруг більш активний цинк витісняє малоактивне срібло із розчину його солі:



З рівняння реакції випливає, що кількість речовини ( $v$ ) срібла вдвічі більша, ніж кількість речовини цинку.

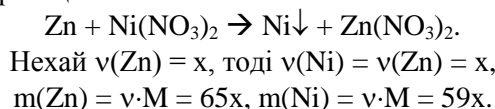
$$\begin{aligned} \text{Нехай } v(\text{Zn}) = x, \text{ тоді } v(\text{Ag}) = 2v(\text{Zn}) = 2x, \text{ а їх маси} \\ m(\text{Zn}) = v \cdot M = 65x, \quad m(\text{Ag}) = v \cdot M = 108 \cdot 2x = 216x. \end{aligned}$$

Кінцева маса пластини  $m_{\text{кін}}$  визначається різницею між масою цинка, що розчинився, і масою осадженого на пластині срібла:

$$m_{\text{кін}} = m - m(\text{Zn}) + m(\text{Ag}) = m - 65x + 216x = m + 151x.$$

Отже, маса пластини зростає на величину  $151x$ , де  $x$  – кількість речовини цинка, що розчинився.

**б)** У електрохімічному ряді напруг цинк розміщується до нікелю, тому при зануренні цинкової пластини у розчин нікелевої солі протікає реакція



Кінцева маса пластини

$$m_{\text{кін}} = m - m(\text{Zn}) + m(\text{Ni}) = m - 65x + 59x = m - 6x.$$

У цьому випадку маса пластини зменшується.

**в)** Оскільки цинк у електрохімічному ряді напруг металів стоїть до алюмінію, він не може витіснити алюміній з розчину його солей, тому Zn не реагує з  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  і маса пластини не змінюється.

**Приклад 11.3.** Скласти схеми гальванічних елементів, в одному з яких нікель є анодом, а у другому – катодом. Написати для кожного з цих елементів електронні рівняння електродних процесів загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі обраного гальванічного елемента. Обчислити стандартну ЕРС.

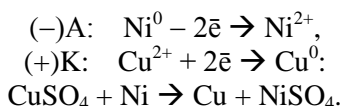
**Розв'язок.** У гальванічному елементі з нікелевим анодом за катод може бути метал з більшим значенням стандартного електродного потенціалу (табл.11.1), наприклад мідь:

$$\mathcal{E}^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В}, \quad \mathcal{E}^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}.$$

Електролітами можна взяти розчинні солі  $\text{NiSO}_4$  і  $\text{CuSO}_4$  концентрації 1моль/л, оскільки мова йде про стандартну ЕРС. Схема гальванічного елемента:



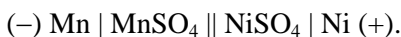
Електронні рівняння електродних процесів і рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі гальванічного елемента



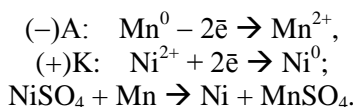
Стандартна електрорушійна сила цього гальванічного елемента

$$E^0 = \mathcal{E}_K^0 - \mathcal{E}_A^0 = 0,34 - (-0,25) = 0,59\text{В}.$$

Якщо нікель буде катодом, то анодом необхідно взяти більш активний метал (табл.11.1), наприклад, марганець ( $\mathcal{E}^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18\text{В}$ ):



Електронні рівняння електродних процесів і загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі такого гальванічного елемента:

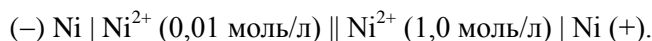


Стандартна електрорушійна сила

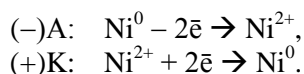
$$E^0 = \varepsilon_{\text{K}}^0 - \varepsilon_{\text{A}}^0 = -0,25 - (-1,18) = 0,93\text{В}.$$

**Приклад 11.4.** Скласти схему і обчислити ЕРС концентраційного гальванічного елемента, складеного з нікелевих електродів, якщо концентрації солей дорівнюють (моль/л):  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}}=0,01$ ;  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}}=1,0$ . При якій концентрації електролітів гальванічний елемент припинить свою роботу?

**Розв'язок.** Анодом у концентраційному гальванічному елементі є електрод, занурений у більш розведений розчин, а катодом – у більш концентрований. Отже, схема такого гальванічного елемента



Електронні рівняння електродних процесів:



Електрорушійну силу обчислимо за формулою (11.12):

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} = 0,0295 \cdot \lg 10^2 = 0,0295 \cdot 2 = 0,059 \text{ В}.$$

Концентраційний гальванічний елемент припинить свою роботу, коли електродні потенціали анода і катода зрівняються, а це відбудеться, якщо концентрації електролітів біля анода і катода стануть однаковими, тобто  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}}$ .

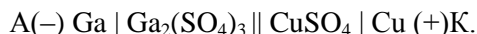
Нехай у катодному просторі концентрація солі зменшилась на  $x$  моль/л, а в анодному – збільшилась на таку саму величину. Тоді

$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}} &= 1,0 - x, \quad [\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}} = 0,01 + x, \\ 1,0 - x &= 0,01 + x, \\ x &= 0,495, \\ [\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}} &= 1,0 - 0,495 = 0,505 \text{ моль/л}, \\ [\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}} &= 0,01 + 0,495 = 0,505 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

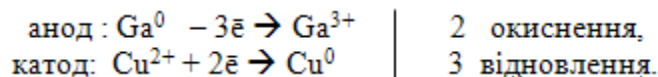
**Приклад 11.5.** Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких галієвий електрод був би катодом, а в іншому – анодом. Показати напрямок електричного струму в зовнішньому ланцюзі. Написати рівняння окисно-відновних напівреакцій, що протікають на електродах, та сумарні рівняння ОВР, які відповідають роботі гальванічних елементів. Для другого гальванічного елемента обчислити стандартну електрорушійну силу і змінення енергії Гіббса. Чи зміниться значення ЕРС, якщо замість стандартних концентрацій взяти електроліти, в одному з яких  $[\text{Ga}^{3+}]=10^{-4}$  моль/л, а в іншому – концентрація катіонів металу дорівнює  $10^{-3}$  моль/л?

**Розв'язок.** Стандартний електродний потенціал галію дорівнює  $-0,529\text{В}$ . Для складання схеми гальванічного елемента, в якому галій був би анодом, за катод необхідно вибрати метал з більшим

значенням електродного потенціалу, який в електрохімічному ряді розміщується праворуч від галію. Таким металом може бути мідь, оскільки  $\mathcal{E}^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337\text{В}$  (табл.11.1). Тоді схема гальванічного елемента має вигляд

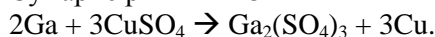


Внаслідок замикання зовнішнього ланцюгу в мідно-галієвому елементі відбуваються електродні процеси:



Отже, електричний струм у зовнішньому ланцюзі переміщується від галієвого анода у бік мідного катода.

Сумарне рівняння ОВР



Для складання гальванічного елемента, в якому галій був би катодом, для анода треба вибрати метал, потенціал якого має менше значення, ніж потенціал галію (табл.11.1), наприклад берилій, оскільки

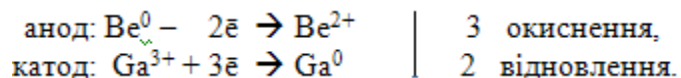
$$\mathcal{E}^0_{Be^{2+}/Be} = -1,847\text{В}.$$

Необхідно зазначити, що використовувати у ролі анода лужні чи лужноземельні метали, які мають найменші значення  $\mathcal{E}^0$ , недоцільно, тому що завдяки високій хімічній активності вони взаємодітимуть з розчином електроліту.

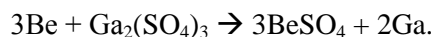
Схема гальванічного елемента



При замиканні зовнішнього ланцюгу електричний струм проходить від берилію до галію, що відображається напівреакціями



Сумарне рівняння ОВР:



Обчислимо стандартну електрорушійну силу  $E^0$  та змінення енергії Гіббса  $\Delta G$  для гальванічного елемента



Стандартна ЕРС берилієво-галієвого елемента:

$$E^0 = \mathcal{E}^0_{Ga^{2+}/Ga} - \mathcal{E}^0_{Be^{2+}/Be} = -0,529 - (-1,847) = 1,318\text{В}.$$

Змінення енергії Гіббса пов'язане з ЕРС таким співвідношенням:

$$\Delta G^0_{298} = -zFE^0,$$

де  $z$  – загальна кількість електронів, що беруть участь у сумарному окисно-відновному процесі, для розглянутого випадку  $z = 2 \cdot 3 = 6$ ;  $F$  – стала Фарадея.

$$\Delta G^0_{298} = -6 \cdot 96500 \cdot 1,318 = -763122 \text{ Дж/моль} = -763,1 \text{ кДж/моль}.$$

Від'ємне значення енергії Гіббса ( $\Delta G^0_{298} < 0$ ) підтверджує самочинне протікання електродних процесів при роботі берилієво-галієвого елемента.

Для знаходження ЕРС, яка виникає при використанні розчинів електролітів із заданими концентраціями, у гальванічному елементі



спочатку необхідно розрахувати значення електродних потенціалів за рівнянням Нернста

$$E = \varepsilon^0 + \frac{RT}{z} \ln C = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg C.$$

При заданих концентраціях електроліту ( $[Ga^{2+}] = 10^{-3}$  моль/л,  $[Be^{2+}] = 10^{-4}$  моль/л) електродні потенціали катода і анода дорівнюють відповідно:

$$\varepsilon_{Ga^{2+}/Ga} = -0,529 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-4} = -0,608B,$$

$$\varepsilon_{Be^{2+}/Be} = -1,847 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = 1,935B.$$

Тоді ЕРС елемента

$$E = \varepsilon_{Ga^{2+}/Ga} - \varepsilon_{Be^{2+}/Be} = -0,608 - (-1,935) = 1,327B.$$

**Приклад 11.6.** Для галієво-берилієвого гальванічного елемента визначити: а) концентраційну поляризацію електродів, якщо концентрація  $Ga_2(SO_4)_3$  зменшилась від  $10^{-4}$  моль/л до  $10^{-6}$  моль/л, а концентрація  $BeSO_4$  – від  $10^{-3}$  моль/л до  $10^{-6}$  моль/л; б) змінення ЕРС внаслідок концентраційної поляризації електродів; в) змінення маси кожного електрода внаслідок роботи гальванічного елемента протягом 0,5 год., якщо сила струму дорівнює 0,13 А.

**Розв'язок.** Схема галієво-берилієвого гальванічного елемента:

$A(-) Be | BeSO_4 (10^{-3} \text{ моль/л}) || Ga_2(SO_4)_3 (10^{-4} \text{ моль/л}) | Ga (+) K.$

а) Концентраційна поляризація визначається за формулою (11.29):

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_2}{C_1},$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – відповідно менша і більша концентрації електроліту. Концентраційні поляризації галієвого катода і берилієвого анода складатимуть:

$$\eta_K = \frac{0,059}{3} \lg \frac{10^{-4}}{10^{-6}} = 0,038B,$$

$$\eta_A = \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-3}}{10^{-6}} = 0,089B.$$

б) З урахуванням поляризації електродів ЕРС буде дорівнювати:

$$E = (\varepsilon_{Ga^{2+}/Ga} - \eta_K) - (\varepsilon_{Be^{2+}/Be} + \eta_A) = (-0,608 - 0,038) - (-1,935 + 0,089) = 1,378B.$$

в) Під час роботи гальванічного елемента атоми металу анода (Be) віддають свої електрони і у вигляді катіонів переходять у розчин, тобто анод поступово розчиняється. Ці електрони по зовнішньому ланцюгу переміщуються до катода (Ga), де на межі поділу фаз електроліт–метал приєднуються до катіонів Галію, що містяться в електроліті у приелектродному просторі, внаслідок чого на катоді осаджується галій, збільшуючи масу катода.

Змінення маси електродів визначимо за законом Фарадея

$$m = \frac{m_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F}.$$

Час роботи гальванічного елемента  $\tau = 0,5 \text{ год.} = 1,8 \cdot 10^2 \text{ с}$ , а еквівалентні маси металів становлять:

$m_{\text{екв Be}} = M(\text{Be})/V = 9/2 = 4,5 \text{ г/моль}$ ;  $m_{\text{екв Ga}} = M(\text{Ga})/V = 70/3 = 23,3 \text{ г/моль}$ .

Тоді маса розчиненого берилію і маса галію, що виділилася на катоді, дорівнюватимуть:

$$m(\text{Be}) = \frac{4,5 \text{ г/моль} \cdot 0,13 \text{ А} \cdot 1,8 \cdot 10^2 \text{ с}}{96500 \text{ Кл/моль}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ г};$$

$$m(\text{Ga}) = \frac{23,3 \text{ г/моль} \cdot 0,13 \cdot 1,8 \cdot 10^2 \text{ с}}{96500 \text{ Кл/моль}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

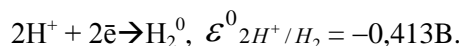
Отже, внаслідок роботи берилієво-галієвого гальванічного елемента маса анода зменшилася на 0,0011г, а маса катода зросла на 0,0055г.

**Приклад 11.7.** Які продукти і в якій послідовності утворюються на катоді при електролізі водного розчину, що містить суміш солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ?

**Розв'язок.** Порівнюючи стандартні електродні потенціали відповідних систем (табл.11.1), можна визначити послідовність розрядки катіонів:



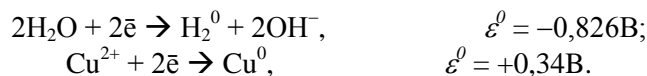
Після виділення перелічених металів розчин, який і спочатку мав кисле середовище внаслідок гідролізу солей  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , стає ще кислішим, тому наступним процесом буде відновлення йонів Гідрогену за схемою



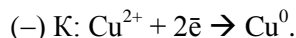
Катіони натрію, значення електродного потенціалу якого становить  $-2,714\text{В}$ , з водних розчинів відновлюватися не будуть.

**Приклад 11.8.** Які процеси будуть протікати на електродах при електролізі водного розчину Купрум (II) сульфату на інертному і на мідному анодах?

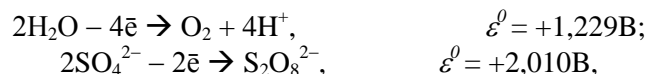
**Розв'язок.** Для визначення катодного процесу при електролізі розчину  $\text{CuSO}_4$  з інертними електродами, необхідно порівняти стандартні електродні потенціали окисно-відновних систем, що містяться у даному водному розчині:



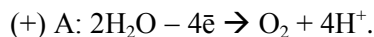
Стандартний електродний потенціал системи  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$  має більше значення, тому на катоді будуть відновлюватися катіони Купруму (II):



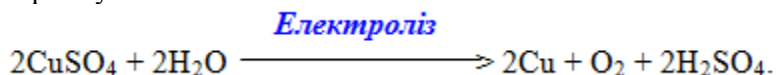
На інертному аноді відбувається окиснення тої системи, що має, навпаки, найменше значення стандартного електродного потенціалу:



тобто молекули води:



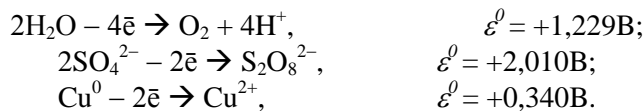
Сумарне рівняння електролізу:



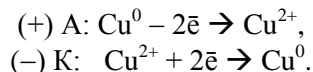
Отже, при електролізі розчину  $\text{CuSO}_4$  з інертним анодом на катоді виділяється чиста мідь, на аноді – кисень, а у розчині залишається сульфатна кислота.



Тепер розглянемо електроліз того самого розчину  $\text{CuSO}_4$  з використанням розчинного анода – у даному випадку мідного. Щоб визначити, який процес відбувається на мідному аноді при електролізі розчину  $\text{CuSO}_4$ , необхідно порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем:

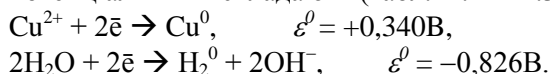


Окисненню міді відповідає найменше значення електродного потенціалу, тому буде протікати саме цей процес. Тоді зрозуміло, що електроліз розчину  $\text{CuSO}_4$  з мідним анодом зводиться до анодного розчинення металу, переміщення катіонів Купруму (II), що при цьому утворилися, до катода та їх відновлення на ньому до чистої міді.

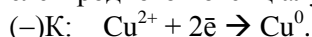


**Приклад 11.9.** Складіть електронні рівняння електродних процесів, що проходять при електролізі розчину солі  $\text{CuCl}_2$ .

**Розв'язок.** У розчині солі  $\text{CuCl}_2$  присутні катіони  $\text{Cu}^{2+}$ , аніони  $\text{Cl}^-$  і вода  $\text{H}_2\text{O}$ . Щоб встановити, які частинки будуть розряджатися на кожному електроді, слід порівняти величини стандартних електродних потенціалів. До катода (рис.11.22) будуть підходити катіони Купруму (II) і вода, потенціали яких складають (табл.11.1 і 11.3):

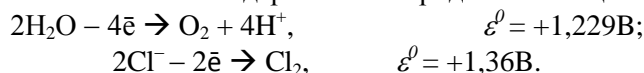


Як впливає з правил розрядки, на катоді в першу чергу відновлюються ті частинки, що мають більші значення електродного потенціалу, тому катодний процес буде таким:

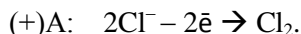


До аноду (рис.11.22) у розчині солі  $\text{CuCl}_2$  переміщуються

аніони  $\text{Cl}^-$  і вода, що мають такі значення стандартних електродних потенціалів



Незважаючи на те, що стандартний електродний потенціал розрядки для аніонів  $\text{Cl}^-$  вищий, ніж для  $\text{H}_2\text{O}$ , деякі особливості кінетики зумовлюють переважне окиснення йонів  $\text{Cl}^-$  (це пов'язано з явищем поляризації – перенапруги виділення  $\text{O}_2$ ). Крім того, за правилами розрядки на аноді спочатку окиснюються аніони безкисневих кислот (за винятком  $\text{F}^-$ ), тому анодна напівреакція буде такою:



Загальне рівняння електролізу водного розчину солі купрум(II) хлориду має вигляд:



**Приклад 11.10.** Які продукти утворюються на електродах при електролізі водного розчину натрій флуориду з графітовими електродами? Як зміниться концентрація  $\text{NaF}$  протягом перебігу електролізу?

**Розв'язок.** Спочатку розглянемо катодні процеси, що проходять при електролізі системи  $\text{NaF-H}_2\text{O}$ , і порівняємо електродні потенціали відповідних окисно-відновних систем (табл.11.1 і 11.3):

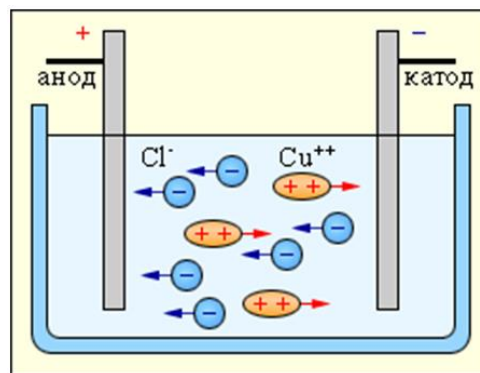
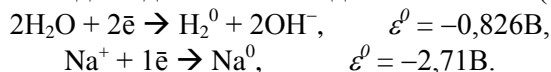
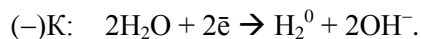


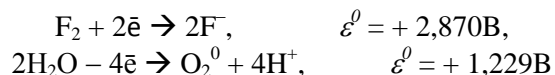
Рисунок 11.22 – Схема електролізу водного розчину солі  $\text{CuCl}_2$

Оскільки потенціал відновлення води має більше значення, ніж потенціал відновлення катіонів  $\text{Na}^+$ , то відповідно до правил розрядки на катоді буде відновлюватися вода і виділятися вільний  $\text{H}_2$  (рис.11.23). Катодний процес:

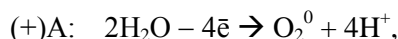


Внаслідок відновлення води у катодному просторі накопичуються гідроксильні йони  $\text{OH}^-$  і катіони  $\text{Na}^+$ , які не піддаються відновленню, – тобто фактично біля катода утворюється  $\text{NaOH}$ .

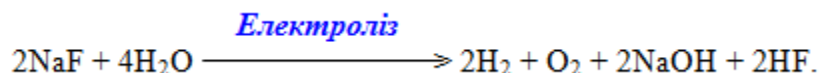
З порівняння стандартних електродних потенціалів відповідних окисно-відновних систем



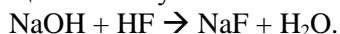
і з урахуванням правил розрядки видно, що на аноді виділяється вільний кисень (рис.11.23) згідно з електронним рівнянням



а у прианодному просторі завдяки накопиченню йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{F}^-$  утворюється  $\text{HF}$ . Сумарне рівняння реакції, що проходить при електролізі:



Практично при електролізі водного розчину натрій флуориду проходить розрядка води, тому кількість  $\text{H}_2\text{O}$  протягом електролізу зменшується. Після припинення електролізу, відбувається змішування  $\text{NaOH}$ , що накопичувався навколо катода, і  $\text{HF}$ , що накопичувався біля анода:



Таким чином, внаслідок електролізу водного розчину натрій флуориду концентрація солі  $\text{NaF}$  в електролізері зростає.

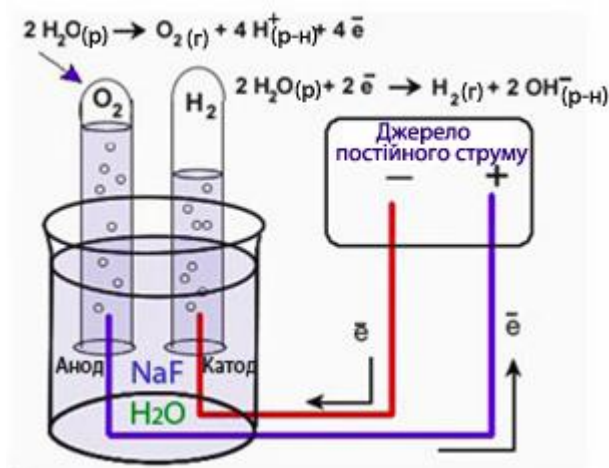


Рисунок 11.23 – Схема електролізу водного розчину  $\text{NaF}$

**Приклад 11.11.** Який об'єм газу виділяється на інертному аноді та яка маса металу осаджується на катоді при електролізі водного розчину солі  $\text{CuSO}_4$ , якщо процес проводять протягом 0,5 год. при силі струму 5А?

**Розв'язок.** Сумарне рівняння реакції при електролізі має вигляд (див приклад 11.7):



Об'єм кисню, що виділився на аноді, обчислюємо за першим законом Фарадея (рівняння 11.19). Але попередньо слід розрахувати еквівалентний об'єм кисню ( $V_{\text{екв}}(\text{O}_2) = V_{\text{М}}(\text{O}_2) / \nu \cdot V = 22,4 / 2 \cdot 2 = 5,6 \text{ л/моль}$ ) і перевести одиниці вимірювання у відповідну розмірність ( $\tau = 0,5 \text{ год.} = 1800 \text{ с.}$ ).

$$V_{\text{газу}}(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{екв}}(\text{O}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{5,6 \text{ л/моль} \cdot 5 \text{ А} \cdot 1800 \text{ с}}{96500 \text{ Кл/моль}} = 0,209 \text{ л.}$$

З другого закону Фарадея (рівняння 11.24) випливає, що кількість еквівалентів міді, що осаджується на катоді, дорівнює кількості еквівалентів кисню, що виділяється на аноді:

$$n_{\text{екв}}(\text{Cu}) = n_{\text{екв}}(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V_{\text{екв}}(\text{O}_2)} = \frac{0,209 \text{ л}}{5,6 \text{ л/моль}} = 0,0373 \text{ моль.}$$

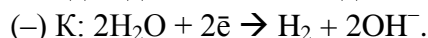
Еквівалентна маса міді визначається відношенням її молярної маси  $M$  до валентності  $V$ :  
 $m_{\text{екв}}(\text{Cu}) = M(\text{Cu}) / V = 63,546 / 2 = 31,773 \text{ г/моль}$ ,

звідки маса міді:

$$m(\text{Cu}) = n_{\text{екв}}(\text{Cu}) \cdot m_{\text{екв}}(\text{Cu}) = 0,0373 \text{ моль} \cdot 31,773 \text{ г/моль} = 1,185 \text{ г.}$$

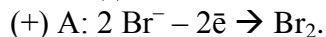
**Приклад 11.12.** Для якого електроліту –  $\text{KBr}$  чи  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$  – можна провести електроліз водного розчину, використовуючи: а) тільки інертні електроди; б) як інертний, так і розчинний аноди? Скласти схеми електролізу.

**Розв'язок.** Електроліз розчину Калій броміду можна провести виключно з інертним анодом. Оскільки калій належить до дуже активних металів, то згідно з правилами розрядки катіонів на катоді відновлюється вода



У прикатодному просторі накопичується йони  $\text{K}^+$  та  $\text{OH}^-$ , тому первинним продуктом електролізу на катоді є водень, а вторинним –  $\text{KOH}$ .

На аноді окиснюються йони броміду, які належать безокисненій кислоті:

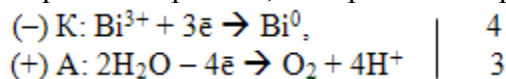


Продуктом електролізу є рідкий бром.

Сумарне рівняння реакції електролізу

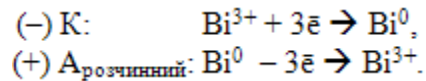


Електроліз солі  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , яка містить катіон малоактивного металу ( $\text{Bi}^{3+}$ ), можна провести як з інертними, так і з розчинним електродами. У випадку інертного анода електронні рівняння електродних процесів і сумарне рівняння реакції, що проходить при електролізі, мають вигляд:



У прианодному просторі накопичуються йони  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{H}^+$ , тому вторинним продуктом електролізу є  $\text{HNO}_3$ , а основними продуктами – вісмут і кисень.

Матеріалом для розчинного анода при електролізі водного розчину солі  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  необхідно взяти вісмут. Тоді напівреакції, що відображають сутність катодного і анодного процесів, мають такий вигляд:



**Приклад 11.13.** Обчислити напругу розкладання при електролізі водного розчину солі  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  за наявності у розчині йонів  $\text{H}^+$ . Визначити, при якій концентрації йонів Гідрогену відбуватиметься сумісна розрядка катіонів  $\text{H}^+$  і  $\text{Bi}^{3+}$ .

**Розв'язок.** Внаслідок електролізу водного розчину солі  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  на катоді виділяється вісмут, а на аноді – кисень (приклад 11.12):



Для окисно-відновних систем, розрядка яких проходить на катоді та на аноді, табличні значення стандартних електродних потенціалів складають:

$$\mathcal{E}^0_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = +0,220 \text{ В}, \quad \mathcal{E}^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} = +1,23 \text{ В}.$$

Обчислимо стандартну напругу розкладання:

$$U_{\text{розкл}}^0 = \mathcal{E}^0_{\text{К}} - \mathcal{E}^0_{\text{А}} = 1,23 - 0,22 = 1,01 \text{ В}.$$

Однак якщо електроліз солі  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  проводиться у підкисленому розчині (за наявності надлишку йонів Гідрогену), то йони  $\text{H}^+$  і  $\text{Bi}^{3+}$  можуть розряджатися разом. Теоретично це можливо, коли їх потенціали виділення будуть однаковими, тобто

$$\mathcal{E}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \mathcal{E}^0_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = +0,22 \text{ В}.$$

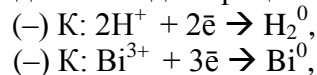
Використовуючи рівняння Нерста (формула 11.5), визначимо концентрацію йонів  $\text{H}^+$ :

$$\mathcal{E}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \mathcal{E}^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - 0,059 \text{ рН}.$$

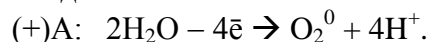
Оскільки стандартний електродний потенціал водню дорівнює нулю, то підставивши відповідні значення, маємо

$$\begin{aligned} 0,22 &= 0 - 0,059 \text{ рН}, \\ \text{рН} &= -0,220/0,059 = -3,729, \\ \text{рН} &= -\lg[\text{H}^+], \quad \text{тобто } \lg[\text{H}^+] = 3,729, \\ [\text{H}^+] &= 0,572 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

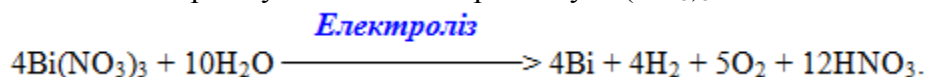
Отже, якщо концентрація йонів  $\text{H}^+$  у підкисленому розчині  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  буде дорівнювати 0,572 моль/л, то на катоді проходить одночасно два процеси відновлення:



а на аноді відбувається окиснення води:



Тоді сумарне рівняння електролізу підкисленого розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ :



**Приклад 11.14.** Обчислити тривалість електролізу розчину бісмут(III) нітрату, якщо за цей час нормальна (еквівалентна) концентрація солі  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  зменшилась від 0,35 моль/л до 0,33 моль/л.

**Розв'язок.** Згідно із законом Фарадея маса речовини, що виділяється при електролізі, дорівнює

$$m = \frac{m_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

З іншого боку, нормальна концентрація  $C_N$  визначається відношенням кількості еквівалентів  $n$  речовини до об'єму усього розчину:

$$C_N = n / V = m / m_{\text{екв}} \cdot V, \quad \text{звідки } m = C_N \cdot m_{\text{екв}} \cdot V.$$

Порівнюючи два рівняння, одержимо

$$m_{\text{екв}} \cdot I \tau / F = C_N \cdot m_{\text{екв}} \cdot V,$$

звідки отримаємо формулу для обчислення тривалості електролізу:

$$\tau = \frac{C_N \cdot V \cdot F}{I}$$

Оскільки різниця концентрацій відома, розрахуємо тривалість електролізу

$$\tau = \frac{C_N \cdot V \cdot F}{I} = \frac{(0,35 - 0,33) \cdot 12 \cdot 96500}{2} = 11580 \text{с} = 3,217 \text{год.}$$

## 11.8 ВИСНОВКИ

Електрохімічними називають процеси, що відбуваються на межі поділу фаз за участю заряджених частинок, а електродом – електрохімічну систему, яка утворюється при контакті електронного та йонного провідників.

Внаслідок переходу заряджених частинок через межу поділу фаз метал-електроліт утворюється подвійний електричний шар і виникає різниця потенціалів – електродний потенціал, який залежить від активності металу, природи і концентрації електроліту, температури та інших чинників. Для порівняння електрохімічної активності металів використовують їх стандартні електродні потенціали, виміряні за стандартних умов відносно електрода порівняння – найчастіше стандартного водневого електрода. Якщо умови відрізняються від стандартних, значення електродного потенціалу обчислюють за рівнянням Нернста.

Послідовність металів, розміщених у порядку зростання стандартних електродних потенціалів, являє собою електрохімічний ряд напруг, в якому електрохімічна активність металів зменшуються від початку ряду до кінця, тобто положення металу в ряді напруг дозволяє прогнозувати його поведінку в електрохімічних процесах.

Властивості електрохімічних систем знайшли застосування у хімічних джерелах електричного струму, а саме, в гальванічних елементах і акумуляторах, які перетворюють енергію хімічної окисно-відновної реакції в електричну.

Зворотний процес – перебіг хімічної реакції під дією постійного електричного струму при пропусканні його через розчин чи розплав електроліту відбувається при електролізі, під час якого відновлення частинок на катоді та окиснення на аноді підлягає певним правилам розрядки. Кількісні розрахунки електролізу проводять на основі законів Фарадея. Електроліз має практичне застосування при одержанні багатьох речовин, рафінуванні металів, гальванопластиці та гальваностегії тощо.

При проходженні електричного струму через електрохімічний ланцюг значення електродних потенціалів відрізняються від рівноважних, теоретично розрахованих величин, що зумовлюється явищем поляризації електродів внаслідок перебігу електрохімічних процесів. Причому анодна поляризація відхиляє електродний потенціал у бік більших значень, а катодна –

у бік менших значень. Існує декілька видів поляризації: концентраційна, хімічна, газова, електрохімічна (перенапруга).

## **11.9 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «ЗАГАЛЬНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ»**

### **11.9.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ**

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний.

<b>№</b>	<b>Зміст завдання та варіанти відповідей</b>	<b>Правильна відповідь</b>
1.	Вкажіть термін, яким позначають тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежного знаку, між якими виникає різниця потенціалів. а) електрод; б) подвійний електричний шар; в) анод; г) катод.	б) подвійний електричний шар
2.	Вкажіть назву процесу, який відбувається на аноді при електрохімічних перетвореннях. а) окиснення; б) відновлення; в) нейтралізація; г) компенсація.	а) окиснення
3.	Вкажіть механізм, переважно за яким виникає подвійний електричний шар при занурюванні нікелевої пластини у розчин солі NiSO <sub>4</sub> ? а) адсорбційний; б) за дифузійний; в) йоногенний; г) ліогенний.	в) йоногенний
4.	Вкажіть назву електрода, відносно якого найчастіше вимірюють стандартні електродні потенціали окисно-відновних систем. а) водневого; б) хлор-срібного; в) каломельного; г) хінгидронного.	а) водневого
5.	Виберіть правильне продовження висловлювання: «Електрохімічний ряд напруг металів – це послідовне розміщення металів у порядку ... а) зростання їх атомних мас; б) зменшення порядкового номера; в) зменшення окислювальної активності катіонів; г) зменшення відновної активності металів.	г) зменшення відновної активності металів
6.	Виходячи зі значень стандартних електродних потенціалів, визначте, вкажіть катіон якого металу виявляє окислювальні властивості найбільшою мірою: $\mathcal{E}_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44V$ ; $\mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34V$ ; $\mathcal{E}_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,28V$ ; $\mathcal{E}_{Au^{3+}/Au}^0 = +1,70V$ . а) Fe <sup>2+</sup> ; б) Cu <sup>2+</sup> ; в) Co <sup>2+</sup> ; г) Au <sup>3+</sup> .	г) Au <sup>3+</sup>

7.	<p>Виходячи зі значень стандартних електродних потенціалів, виберіть метал з найбільшою відновлювальною активністю:</p> $\mathcal{E}_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,66B; \mathcal{E}_{Au^{3+}/Au}^0 = +1,70B; \mathcal{E}_{Hg^{2+}/Hg}^0 = +0,80B;$ $\mathcal{E}_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -1,71B.$ <p>а) Al; б) Au; в) Hg; г) Mg.</p>	г) Mg
8.	<p>Вкажіть, у якому випадку при занурюванні металеві пластини у розчин солі буде відбуватися хімічна взаємодія. Стандартні електродні потенціали дорівнюють:</p> $\mathcal{E}_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80B; \mathcal{E}_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13B; \mathcal{E}_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2,37B;$ $\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B; \mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34B; \mathcal{E}_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14B; \mathcal{E}_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B; \mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe}^0 = -0,04 B.$ <p>а) Ag і Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; б) Zn і Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; в) Cu і SnCl<sub>2</sub>; г) Fe і FeCl<sub>3</sub>.</p>	г) Fe і FeCl <sub>3</sub> .
9.	<p>Вкажіть, у якому випадку маса мідної пластини зросте при занурюванні її у розчин запропонованої солі. Стандартні електродні потенціали дорівнюють:</p> $\mathcal{E}_{Na^+/Na}^0 = -2,71B; \mathcal{E}_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B; \mathcal{E}_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80B;$ $\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B; \mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34B.$ <p>а) NaNO<sub>3</sub>; б) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; в) AgNO<sub>3</sub>; г) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.</p>	в) AgNO <sub>3</sub>
10.	<p>У склянки з блакитним розчином мідного купоросу CuSO<sub>4</sub> помістили по шматочку металу: у першій – Na, у другій – Au, у третій – Zn, у четвертій – Pt. Вкажіть, у якій склянці відбувається знебарвлення розчину. Стандартні електродні потенціали дорівнюють:</p> $\mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34B; \mathcal{E}_{Na^+/Na}^0 = -2,71B; \mathcal{E}_{Au^{3+}/Au}^0 = +1,50B;$ $\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B; \mathcal{E}_{Pt^{2+}/Pt}^0 = +1,19B.$ <p>а) у першій; б) у другій; в) у третій; г) у четвертій.</p>	в) у третій
11.	<p>В рудий розчин солі FeCl<sub>3</sub> помістили по шматочку металу: у першу склянку – Fe, у другу – Na, у третю – Cu, у четверту – Au. Вкажіть, у якій склянці відбувається поступове знебарвлення розчину FeCl<sub>3</sub>? Стандартні електродні потенціали дорівнюють:</p> $\mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe}^0 = +0,04B; \mathcal{E}_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B; \mathcal{E}_{Na^+/Na}^0 = -2,71B;$ $\mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34B; \mathcal{E}_{Au^{3+}/Au}^0 = +1,50B.$ <p>а) у першій; б) у другій; в) у третій; г) у четвертій.</p>	а) у першій
12.	<p>За рівнянням Нернста обчисліть електродний потенціал цинку при 298K і концентрації йонів [Zn<sup>2+</sup>]=10<sup>-2</sup> моль/л. Стандартний електродний потенціал цинку дорівнює:</p> $\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B;$ <p>а) -0,059В; б) -0,76В; в) -0,70В; г) -0,819В.</p>	а) -0,059В
13.	<p>Вкажіть значення електродного потенціалу водневого електрода при 298K і [H<sup>+</sup>]=10<sup>-2</sup> моль/л, якщо <math>\mathcal{E}_{2H^+/H_2}^0 = 0</math>.</p> <p>а) 2В; б) -0,059В; в) -0,118В; г) -2В.</p>	в) -0,118В



14.	Вкажіть назву пристрою, в якому відбувається перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції в електричну. а) електролізер; б) гальванічний елемент; в) хемотрон; г) паливний елемент.	б) гальванічний елемент
15.	Обчисліть потенціал електрода, виготовленого з олова і зануреного у розчин солі $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ концентрації 0,01 моль/л. Стандартний електродний потенціал $\varepsilon^0$ відповідної електрохімічної системи дорівнює $\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}$ . а) $-0,199\text{В}$ ; б) $-0,091\text{В}$ ; в) $+0,199\text{В}$ ; г) $+0,091\text{В}$ .	а) $-0,199\text{В}$
16.	Схема гальванічного елемента має вигляд $\text{Al} \text{Al}(\text{NO}_3)_3(1\text{М})  \text{AgNO}_3(1\text{М}) \text{Ag}$ . Обчисліть ЕРС гальванічного елемента. Стандартні електродні потенціали $\varepsilon^0$ відповідних електрохімічних систем дорівнюють $\varepsilon_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}$ . а) $-0,90\text{В}$ ; б) $-2,50\text{В}$ ; в) $+0,90\text{В}$ ; г) $+2,50\text{В}$ .	б) $-2,50\text{В}$
17.	Схема концентраційного гальванічного елемента має вигляд $\text{Fe} \text{FeCl}_2(10^{-2}\text{моль/л})  (\text{Xмоль/л}) \text{Fe}$ . Обчисліть концентрацію $\text{X}$ (моль/л) електроліту $\text{FeCl}_2$ . а) $10^{-2}$ ; б) $10^{-4}$ ; в) $10^{-1}$ ; г) $10^{-3}$ .	в) $10^{-1}\text{моль/л}$
18.	Стандартна ЕРС мідно-цинкового гальванічного елемента складає: $E = 1,10\text{В}$ . Вкажіть, як зміниться ЕРС, якщо концентрації електролітів $\text{ZnSO}_4$ і $\text{CuSO}_4$ зменшити у 100 разів? а) ЕРС зросте у 2 рази; б) ЕРС зменшиться у 100 разів; в) ЕРС не зміниться; г) ЕРС зменшиться у 2 рази.	в) ЕРС не зміниться
19.	В концентраційному гальванічному елементі, складеному з двох кадмієвих пластин, занурених у розчини $\text{CdSO}_4$ , концентрація електроліту біля катода дорівнює $10^{-2}\text{моль/л}$ . Обчисліть концентрацію прианодного електроліту (моль/л)? а) $10^{-3}$ ; б) $10^{-4}$ ; в) $10^{-1}$ ; г) 10.	б) $10^{-4}\text{моль/л}$
20.	Виберіть схему реакції, яка відбувається в гальванічному елементі, складеному з залізної пластини, зануреної у розчин $\text{FeSO}_4$ , і мідної пластини, зануреної у розчин $\text{CuSO}_4$ . а) $\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$ ; б) $\text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0$ ; в) $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4$ ; г) $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CuSO}_4$ .	а) $\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$
21.	Виберіть схему реакції, яка відбувається при розрядці свинцевого акумулятора. а) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; б) $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$ ; в) $2\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; г) $\text{Pb} + 2\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$ .	а) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
22.	Вкажіть термін, яким позначають сукупність процесів, що проходять на електродах, занурених у розчин чи розплав електроліту, при пропусканні постійного електричного струму. а) окиснення; б) відновлення; в) електролітична дисоціація; г) електроліз.	г) електроліз

23.	Виберіть схему процесу, який відбувається на графітовому аноді при електролізі водного розчину солі NiSO <sub>4</sub> . а) $\text{Ni}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ; $\varepsilon^0 = -0,25\text{В}$ ; б) $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ; $\varepsilon^0 = +2,01\text{В}$ ; в) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ; $\varepsilon^0 = +1,23\text{В}$ ; г) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\varepsilon^0 = +0,401\text{В}$ .	в) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
24.	Виберіть схему процесу, який відбувається на нікелевому аноді при електролізі водного розчину солі NiSO <sub>4</sub> : а) $\text{Ni}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ , $\varepsilon^0 = -0,25\text{В}$ ; б) $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\varepsilon^0 = +2,01\text{В}$ ; в) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ , $\varepsilon^0 = +1,23\text{В}$ ; г) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , $\varepsilon^0 = +0,41\text{В}$ ?	а) $\text{Ni}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$
25.	Два інертних електроди занурені у склянку, що містить суміш 0,1М розчинів таких солей: Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , AgNO <sub>3</sub> . Вкажіть метал, який буде першим відновлюватися на катоді при пропусканні постійного електричного струму. а) Zn; б) Cu; в) Ag; г) всі метали одночасно.	в) Ag
26.	Вкажіть речовини, які виділяються на електродах при електролізі водного розчину солі NaCl. а) на катоді – Na, на аноді – Cl <sub>2</sub> ; б) на катоді – H <sub>2</sub> , на аноді – Cl <sub>2</sub> ; в) на катоді – Na, на аноді – O <sub>2</sub> ; г) на катоді – H <sub>2</sub> , на аноді – O <sub>2</sub> .	б) на катоді – H <sub>2</sub> , на аноді – Cl <sub>2</sub>
27.	Вкажіть речовину, яка виділяється на катоді у першу чергу при електролізі водного розчину солі CuCl <sub>2</sub> з розчинним цинковим анодом. а) $\text{Zn}^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$ , $\varepsilon^0 = -0,76\text{В}$ ; б) $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ , $\varepsilon^0 = +0,34\text{В}$ ; в) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0$ , $\varepsilon^0 = -0,41\text{В}$ ; г) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0 + 2\text{OH}^-$ , $\varepsilon^0 = -0,826\text{В}$ .	б) $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$
28.	Обчисліть, яка маса речовини утворилася на катоді та який об'єм газу (н.у.) виділився на аноді, якщо при електролізі водного розчину солі FeCl <sub>3</sub> була витрачена кількість електрики, що дорівнює: $q = I \cdot \tau = 96500\text{Кл}$ . $\varepsilon^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = +0,04\text{В}$ , $M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$ , $M(\text{H}_2) = 2\text{г/моль}$ . а) 56г Fe і 22,4 л O <sub>2</sub> ; б) 28г Fe і 22,4л Cl <sub>2</sub> ; в) 2г H <sub>2</sub> і 11,2л O <sub>2</sub> ; г) 18,7г Fe і 11,2л Cl <sub>2</sub> .	г) 18,7г Fe і 11,2л Cl <sub>2</sub>
29.	Електроліз 10% розчину H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> масою 200 г проводили до тих пір, поки концентрація сульфатної кислоти не зросла у 2 рази. Обчисліть, яка маса води піддалася електрохімічному перетворенню. а) 100г; б) 50г; в) 80г; г) 40г.	в) 80г
30.	Вкажіть, яким стає середовище у прикатодному просторі протягом електролізу водного розчину солі KCl. а) лужним; б) кислим; в) нейтральним; г) слабкокислим.	а) лужним

31.	Після пропускання постійного електричного струму через послідовно сполучені електролізери, в одному з яких містився 0,1М розчин $\text{AgNO}_3$ , а у другому – 0,1М розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , на першому катоді виділилося 108 г Ag. Обчисліть, яка маса міді виділилася на другому катоді. $M(\text{Cu})=64\text{г/моль}$ ; $M(\text{Ag})=108\text{г/моль}$ . а) 64г; б) 32г; в) 128г; г) 16г.	б) 32г
32.	При електролізі водного розчину $\text{Na}_2\text{SO}_4$ на катоді виділилося 22,4 л $\text{H}_2$ (н.у.). Обчисліть, який об'єм $\text{O}_2$ виділився на аноді. а) 22,4л; б) 11,2л; в) 5,6л; г) 16,8л.	б) 11,2л

### 11.9.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання та варіанти відповідей	Правильні відповіді
1.	Вкажіть метал, при занурюванні якого в розчин $\text{CuCl}_2$ буде виділятися водень. Стандартні електродні потенціали дорівнюють: $\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}}^0 = -2,89\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^0 = -2,91\text{В}$ . а) Ag; б) Fe; в) Sr; г) Ba.	в) Sr; г) Ba
2.	Вкажіть метал, який здатний витіснити олово з розчину солі $\text{Sb}(\text{NO}_3)_2$ ? Стандартні електродні потенціали дорівнюють: $\mathcal{E}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$ . а) Cd; б) Cu; в) Pb; г) Zn.	а) Cd; г) Zn
3.	В рудий розчин солі $\text{FeCl}_3$ помістили по шматочку металу: у першу склянку – Zn, у другу – Sb, у третю – Cu, у четверту – Fe. Вкажіть, у якій склянці відбувається поступове знебарвлення розчину $\text{FeCl}_3$ . Стандартні електродні потенціали дорівнюють: $\mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = +0,04\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^0 = +0,20\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$ . а) у першій; б) у другій; в) у третій; г) у четвертій	а) у першій; г) у четвертій
4.	В гальванічному елементі за катод взято свинцеву пластину, занурену в розчин $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Вкажіть, який метал із запропонованих – Cu, Ag, Fe, Al – можна використовувати як анод. Стандартні електродні потенціали дорівнюють: $\mathcal{E}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$ ; $\mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66\text{В}$ . а) Cu; б) Ag; в) Fe; г) Al.	в) Fe; г) Al

5.	Схема концентраційного гальванічного елемента має вигляд: $Zn ZnCl_2(X \text{ моль/л})  ZnCl_2(10^{-2} \text{ моль/л}) Zn$ . Вкажіть, яке з запропонованих значень може мати концентрація X(моль/л) електроліту $ZnCl_2$ . а) $10^{-2}$ ; б) $10^{-4}$ ; в) $10^{-1}$ ; г) $10^{-3}$ .	б) $10^{-4}$ моль/л; г) $10^{-3}$ моль/л.
6.	Вкажіть, у якому випадку на електроді осаджується чиста мідь. $\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B$ ; $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34B$ ; $\varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80B$ . а) цинковий електрод занурений у розчин $CuSO_4$ ; б) срібний електрод занурений у розчин $CuSO_4$ ; в) електроліз розчину $ZnSO_4$ з розчинним мідним анодом; г) електроліз розчину $CuSO_4$ з розчинним цинковим анодом.	а) цинковий електрод занурений у розчин $CuSO_4$ ; в) електроліз розчину $ZnSO_4$ з розчинним мідним анодом;

### 11.9.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ.

1. Встановіть відповідність між терміном та його характеристикою.

Шифр	Термін	Номер відповіді	Характеристика терміну	Правильна відповідь
А	Анод	1	Система, що виникає при контакті електронного та йонного провідників	А – 2
Б	Електрод	2	Електрод, на якому відбувається окиснення	Б – 1
В	Електрохімічна система	3	Електрод, на якому відбувається відновлення	В –
Г	Катод	4	Сукупність всіх компонентів, що беруть участь в електрохімічному процесі	Г – 3

2. Встановіть відповідність між концентрацією йонів Гідрогену в розчині та значенням електродного потенціалу водневого електрода.

Шифр	Концентрація $[H^+]$ , моль/л	Номер відповіді	Значення $\varepsilon_{2H^+/H_2}$	Правильна відповідь
А	$[H^+] = 10^{-14}$	1	0В	А – 4
Б	$[H^+] = 1$	2	-0,413В	Б – 1
В	$[H^+] = 10^{-7}$	3	-0,236В	В – 2
Г	$[H^+] = 10^{-4}$	4	-0,826В	Г – 3

3. Встановіть відповідність між змістом завдання та найбільш вдалою формулою для розрахунків.

Шифр	Зміст завдання	Номер відповіді	Формула для розрахунку	Правильна відповідь
А	У розчин, що містить задані йони з такими концентраціями: [MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]=10 <sup>-3</sup> моль/л і [Mn <sup>2+</sup> ]=10 <sup>-1</sup> моль/л, при 15°C занурений платиновий електрод. Обчислити електродний потенціал окисно-відновної системи.	1	$\varepsilon = -0,059\text{pH}$	А – 4
Б	Обчислити електродний потенціал водневого електрода у розчині при 25°C, якщо [H <sup>+</sup> ]=10 <sup>-10</sup> моль/л.	2	$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$	Б – 1
В	У розчин, що містить задані йони з такими концентраціями: [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ]=10 <sup>-2</sup> моль/л і [Cr <sup>3+</sup> ]=10 <sup>-1</sup> моль/л, при 25°C занурений платиновий електрод. Обчислити електродний потенціал окисно-відновної системи.	3	$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}]$	В – 2
Г	У розчин, що містить йони з концентрацією [Cu <sup>2+</sup> ]=10 <sup>-1</sup> моль/л, при 25°C занурений мідний електрод. Обчислити електродний потенціал системи.	4	$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$	Г – 3

4. Встановіть відповідність між схемою гальванічного елемента і значенням ЕРС.

Шифр	Схема гальванічного елемента	Номер відповіді	Значення ЕРС, В	Правильна відповідь
А	Zn ZnSO <sub>4</sub> (10 <sup>-2</sup> М)  CuSO <sub>4</sub> (10 <sup>-2</sup> М) Cu $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}; \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$	1	2,500	А – 4
Б	Al Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1М)  AgNO <sub>3</sub> (1М) Ag $\varepsilon_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,70\text{В}; \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}$	2	1,159	Б – 1
В	Fe Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (10 <sup>-2</sup> М)  Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1М) Fe $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}; \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = +0,04\text{В}$	3	0,539	В – 3
Г	Zn ZnSO <sub>4</sub> (10 <sup>-2</sup> М)  CuSO <sub>4</sub> (1М) Cu $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}; \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$	4	1,100	Г – 2

5. Встановіть відповідність між масою солі, яка піддається електролізу, і масою металу, що осаджується на катоді, якщо кількість електрики у всіх випадках є однаковою: q = 96500 Кл, а молярні маси речовини дорівнюють (г/моль): M(Fe) = 56, M(FeCl<sub>2</sub>) = 127, M(FeCl<sub>3</sub>) = 162,5.

Шифр	Маса солі при електролізі	Номер відповіді	Маса металу на катоді	Правильна відповідь
А	$m(\text{FeCl}_2) = 31,8\text{г}$	1	$m(\text{Fe}) = 18,7\text{г}$	А – 2
Б	$m(\text{FeCl}_2) = 18,1\text{г}$	2	$m(\text{Fe}) = 14,0\text{г}$	Б – 3
В	$m(\text{FeCl}_3) = 54,2\text{г}$	3	$m(\text{Fe}) = 8,0\text{г}$	В – 1
Г	$m(\text{FeCl}_3) = 65,0\text{г}$	4	$m(\text{Fe}) = 22,4\text{г}$	Г – 4

6. Встановіть відповідність між масою солі, яка піддається електролізу, і об'ємом газу, що виділяється на аноді, якщо кількість електрики у всіх випадках є однаковою:  $q = 96500\text{Кл}$ , а молярні маси речовини дорівнюють (г/моль):  $M(\text{Fe}) = 56$ ,  $M(\text{FeCl}_2) = 127$ ,  $M(\text{FeCl}_3) = 162,5$ .

Шифр	Маса солі при електролізі	Номер відповіді	Об'єм газу на аноді	Правильна відповідь
А	$m(\text{FeCl}_2) = 31,8\text{г}$	1	$V(\text{Cl}_2) = 11,2\text{л}$	А – 4
Б	$m(\text{FeCl}_2) = 18,1\text{г}$	2	$V(\text{Cl}_2) = 13,4\text{л}$	Б – 3
В	$m(\text{FeCl}_3) = 54,2\text{г}$	3	$V(\text{Cl}_2) = 3,2\text{л}$	В – 1
Г	$m(\text{FeCl}_3) = 65,0\text{г}$	4	$V(\text{Cl}_2) = 5,6\text{л}$	Г – 2

7. Встановіть відповідність між речовиною, що виділяється на аноді, і системою, яка піддається електролізу.

Шифр	Формула речовини	Номер відповіді	Система, що піддається електролізу	Правильна відповідь
А	$\text{Cl}_2$	1	Розчин $\text{NaNO}_3$	А – 3
Б	$\text{O}_2$	2	Розчин $\text{NaBr}$	Б – 1
В	$\text{Br}_2$	3	Розплав $\text{NaCl}$	В – 2
Г	$\text{F}_2$	4	Розплав $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	Г – 4

8. Встановіть відповідність між терміном та його визначенням.

Шифр	Термін	Номер відповіді	Визначення	Правильна відповідь
А	Анодування	1	Електрохімічний спосіб одержання металевих копій методом електролітичного осадження з рельєфних поверхонь предметів	А – 4
Б	Гальванопластика	2	Використання електрохімічних процесів для перетворення інформації	Б – 1
В	Гальваностегія	3	Електрохімічний процес покриття одного металу іншим	В – 3
Г	Хемотроніка	4	Електролітичне нарощування захисних оксидних плівок на поверхні металу	Г – 2

### 11.9.4 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ

У завданнях розташуйте певні дії ( поняття, формули, характеристики) у правильній послідовності і оберіть відповідь, у якій наведена ця послідовність.

№	Завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	<p>У чотири склянки з блакитним розчином <math>\text{CuSO}_4</math> помістили по гранулі металу: у першу – <math>\text{Co}</math>, у другу – <math>\text{Fe}</math>, у третю – <math>\text{Zn}</math>, в четверту – <math>\text{Mn}</math>. Розташуйте метали у порядку зменшення швидкості знебарвлення блакитного розчину мідного купоросу. Стандартні електродні потенціали дорівнюють: <math>\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}</math>;  <math>\varepsilon_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,27\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}</math>;  <math>\varepsilon_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18\text{В}</math>.</p> <p>Варіанти відповідей:            а) <math>\text{Co}</math>, <math>\text{Mn}</math>, <math>\text{Fe}</math>, <math>\text{Zn}</math>; б) <math>\text{Mn}</math>, <math>\text{Zn}</math>, <math>\text{Fe}</math>, <math>\text{Co}</math>;            в) <math>\text{Zn}</math>, <math>\text{Mn}</math>, <math>\text{Co}</math>, <math>\text{Fe}</math>; г) <math>\text{Fe}</math>, <math>\text{Mn}</math>, <math>\text{Co}</math>, <math>\text{Zn}</math>.</p>	б) $\text{Mn}$ , $\text{Zn}$ , $\text{Fe}$ , $\text{Co}$
2.	<p>Розташуйте задані схеми гальванічних елементів у порядку збільшення стандартної ЕРС. Стандартні електродні потенціали дорівнюють: <math>\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^0 = -0,91\text{В}</math>;  <math>\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}</math>.</p> <p>к) <math>\text{Zn} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2  \text{AgNO}_3 \text{Ag}</math>; л) <math>\text{Ni} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2  \text{AgNO}_3 \text{Ag}</math>;            м) <math>\text{Cr} \text{Cr}(\text{NO}_3)_2  \text{AgNO}_3 \text{Ag}</math>; н) <math>\text{Fe} \text{Fe}(\text{NO}_3)_2  \text{AgNO}_3 \text{Ag}</math>.</p> <p>Варіанти відповідей:            а) <math>k \rightarrow l \rightarrow m \rightarrow n</math>;            б) <math>m \rightarrow k \rightarrow n \rightarrow l</math>;            в) <math>n \rightarrow m \rightarrow l \rightarrow k</math>;            г) <math>n \rightarrow l \rightarrow k \rightarrow m</math>.</p>	б) $m \rightarrow k \rightarrow n \rightarrow l$
3.	<p>Розташуйте концентраційні гальванічні елементи у порядку зростання ЕРС при температурі <math>298\text{К}</math> і тиску <math>10^5\text{Па}</math>.</p> <p>к) <math>\text{Fe} \text{FeCl}_2(10^{-2}\text{М})  \text{FeCl}_2(10^{-4}\text{М}) \text{Fe}</math>;            л) <math>\text{Fe} \text{FeCl}_2(10^{-1}\text{М})  \text{FeCl}_2(10^{-2}\text{М}) \text{Fe}</math>;            м) <math>\text{Fe} \text{FeCl}_2(1\text{М})  \text{FeCl}_2(10^{-3}\text{М}) \text{Fe}</math>;            н) <math>\text{Fe} \text{FeCl}_2(1\text{М})  \text{FeCl}_2(10^{-4}\text{М}) \text{Fe}</math>.</p> <p>Варіанти відповідей:            а) <math>k \rightarrow l \rightarrow m \rightarrow n</math>; б) <math>m \rightarrow k \rightarrow n \rightarrow l</math>;            в) <math>n \rightarrow m \rightarrow k \rightarrow l</math>; г) <math>n \rightarrow l \rightarrow k \rightarrow m</math>.</p>	в) $n \rightarrow m \rightarrow k \rightarrow l$
4.	<p>Вкажіть послідовність процесів відновлення на катоді при електролізі водного розчину, який містить суміш речовин: <math>\text{Cr}(\text{NO}_3)_2</math>, <math>\text{AgNO}_3</math>, <math>\text{Pb}(\text{NO}_3)_2</math>.</p> <p>Схеми катодних процесів:            к) <math>\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^0</math>; <math>\varepsilon_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^0 = -0,91\text{В}</math>;            л) <math>\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0</math>; <math>\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}</math>;            м) <math>\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0</math>; <math>\varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}</math>;            н) <math>2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-</math>; <math>\varepsilon_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = -0,83\text{В}</math>?</p> <p>Варіанти відповідей:            а) <math>l \rightarrow m \rightarrow n \rightarrow k</math>; б) <math>m \rightarrow k \rightarrow n \rightarrow l</math>;            в) <math>n \rightarrow m \rightarrow k \rightarrow l</math>; г) <math>n \rightarrow l \rightarrow k \rightarrow m</math>.</p>	а) $l \rightarrow m \rightarrow n \rightarrow k$



5.	<p>Розташуйте формули заданих солей: <i>k</i>) BaCl<sub>2</sub>; <i>l</i>) FeCl<sub>3</sub>; <i>m</i>) CuCl<sub>2</sub>; <i>n</i>) NiCl<sub>2</sub> – у послідовності розрядки катіонів на катоді при електролізі розплаву, що містить суміш солей. Стандартні електродні потенціали дорівнюють: <math>\varepsilon_{Ba^{2+}/Ba}^0 = -2,91B</math>; <math>\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe}^0 = -0,04B</math>, <math>\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34B</math>; <math>\varepsilon_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25B</math>.</p> <p>Варіанти відповідей:  а) <math>k \rightarrow l \rightarrow m \rightarrow n</math>; б) <math>m \rightarrow l \rightarrow n \rightarrow k</math>;  в) <math>n \rightarrow m \rightarrow k \rightarrow l</math>; г) <math>n \rightarrow l \rightarrow k \rightarrow m</math>.</p>	б) $m \rightarrow l \rightarrow n \rightarrow k$
6.	<p>Вкажіть послідовність процесів окиснення на аноді при електролізі водного розчину, який містить суміш речовин: NaBr, NaOH, Na<sub>2</sub>S. Електронні рівняння анодних процесів:  <i>k</i>) <math>2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2^0</math>; <math>\varepsilon^0 = +1,06B</math>;  <i>l</i>) <math>S^{2-} - 2e^- \rightarrow S^0</math>; <math>\varepsilon^0 = -0,48B</math>;  <i>m</i>) <math>2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+</math>; <math>\varepsilon^0 = +1,23B</math>;  <i>n</i>) <math>4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + H_2O</math>; <math>\varepsilon^0 = +0,41B</math>?</p> <p>Варіанти відповідей:  а) <math>l \rightarrow k \rightarrow n \rightarrow m</math>; б) <math>m \rightarrow k \rightarrow n \rightarrow l</math>;  в) <math>k \rightarrow n \rightarrow m \rightarrow l</math>; г) <math>n \rightarrow l \rightarrow k \rightarrow m</math>.</p>	а) $l \rightarrow k \rightarrow n \rightarrow m$
7.	<p>Розташуйте речовини у порядку збільшення об'єму газу, що виділяється на аноді, за однакових умов проведення електролізу:  <i>k</i>) 0,1 моль CuCl<sub>2</sub>; <i>l</i>) 0,1 моль FeCl<sub>3</sub>;  <i>m</i>) 0,1 моль AgNO<sub>3</sub>; <i>n</i>) 0,1 моль NaNO<sub>2</sub>.</p> <p>Варіанти відповідей:  а) <math>l \rightarrow m \rightarrow n \rightarrow k</math>; б) <math>m \rightarrow k \rightarrow n \rightarrow l</math>;  в) <math>n \rightarrow l \rightarrow k \rightarrow m</math>; г) <math>m \rightarrow n \rightarrow k \rightarrow l</math>.</p>	г) $m \rightarrow n \rightarrow k \rightarrow l$

## РОЗДІЛ 12      **КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ**

- 1 Загальні відомості про корозію
- 2 Хімічна корозія
- 3 Електрохімічна корозія
  - 3.1 Чинники, що впливають на швидкість електрохімічної корозії
- 4 Захист металів від корозії
  - 4.1 Методи дії на метал
  - 4.2 Методи дії на корозійне середовище
  - 4.3 Електрохімічні методи
- 5 Приклади розв'язання типових задач
- 6 Висновки
- 7 Тестовий контроль з теми «Корозія металів. Захист від корозії»

### 12.1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОРОЗІЮ

Термін корозія (від латинського *corrodere* – роз'їдати) традиційно пов'язують з руйнуванням металів, що складають одну з основ цивілізації. Серед них як конструкційний матеріал виділяється залізо, обсяг промислового виробництва якого приблизно у 20 разів перебільшує обсяги всіх інших металів, узятих разом. Тому людство несе величезні збитки внаслідок корозії численних конструкцій та



Рисунок 12.1 – Корозія металевих виробів

виробів, виготовлених зі сталі та інших сплавів: трубопроводів, деталей машин, судів, мостів, морських споруд, технологічного обладнання, кріплень, опор і т. і., які через корозію втрачають не тільки товарний вигляд (рис.12.1), але і – що значно важніше – функціональні якості, необхідні для ефективного і безпечного їх використання.

**Корозія** – це процес самочинного руйнування металів внаслідок їх фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем, яка призводить до змінювання властивостей металів.

Корозія завдає надзвичайно великої шкоди світовому господарству. Це виявляється, по-перше, у безпосередній втраті самих металів при корозійному руйнуванні, яка щорічно досягає близько 15% від кількості усього виплавленого металу та оцінюється у декілька мільярдів доларів. Спеціалісти підраховали, що в розвинених країнах збитки від корозії складають 3-4% валового національного доходу. По-друге, корозія є причиною непрямих збитків, зумовлених необхідністю дострокового ремонту чи навіть заміни зруйнованого обладнання, а також вартістю втрачених продуктів, наприклад, масла, газу, води із системи з прокородованими трубами або антифризу через зіпсований радіатор. Вихід природного газу та інших шкідливих чи агресивних речовин через отвори, утворені у результаті корозії, може призвести до пожеж, потужних вибухів з величезними матеріальними втратами і навіть до людських жертв.

Хоч корозію частіше пов'язують з металами, необхідно знати, що їй піддаються також камені, пластмаси, полімерні матеріали і деревина. Однак при цьому до корозії не відносять процеси фізичного руйнування матеріалів – їх звичайно називають стиранням, зносом, спрацюванням чи ерозією.

Корозія сталі та інших сплавів на основі заліза привертає особливу увагу.

Продуктом корозії заліза є іржа – складна суміш змінного складу, що утворюється при взаємодії заліза з вологим повітрям (рис.12.2 а). Для порівняння на рис.12.2 б показаний первинний продукт взаємодії Fe з  $O_2$  і  $H_2O$  – білий осад  $Fe(OH)_2$  (на дні пробірки), який на повітрі майже миттєво окиснюється до рудого

$Fe(OH)_3$ . Проміжним продуктом окиснення є брудно-зелений осад змішаного складу, що містить гідроксиди Fe (II) і Fe (III).

Цікавою властивістю іржі є її здатність займати набагато більший об'єм, ніж вихідний об'єм самого заліза. Це може призвести до катастрофічних наслідків, оскільки при утворенні іржі розвиваються великі зусилля. Наприклад, коли у Лондоні (1675-1710 р.р.) будували собор Святого Павла, кам'яні блоки дзвіниці для міцності сполучали залізними скобами. За сотні років скоби прокородували, значно збільшилися в об'ємі і почали піднімати кам'яну кладку, від чого дзвіницю перекосило. Інженери обчислили, що тиск, який чинить іржа, настільки великий, що спроможний підняти двохметровий кам'яний шар. Цей факт примусив реставраторів розібрати стару кладку і вставити нові скоби, виготовлені з нержавіючої сталі.

Для успішної боротьби з корозією необхідно досконало знати її механізм та вміти визначати стійкість різних металів і конструкційних матеріалів до корозійного руйнування за умов їхньої експлуатації.

У природному стані атоми більшості металів мають стабільну електронну конфігурацію, оскільки входять до складу природних руд і мінералів у вигляді позитивно заряджених йонів, тобто перебувають в окисненій формі. А при добуванні металів їх, навпаки, примусово переводять із хімічних сполук у нейтральні атоми – у відновлену форму, яка для металів є термодинамічно нестійким станом.

Отже, основною причиною корозії є термодинамічна нестійкість, для позбавлення від якої атоми прагнуть набути окисненої форми.

**Корозія** – це гетерогенний окисно-відновний процес, що відбувається самочинно на межі поділу двох фаз: метал – газ чи метал – розчин і поєднує, як правило, хімічну взаємодію та електрохімічні явища.

Корозію класифікують за різними ознаками. По-перше, за механізмом її перебігу, пов'язаного з особливостями, що супроводжують корозійне руйнування металів. По-друге – за характером руйнування, тобто за тими зміненнями, що відбуваються з поверхнею і структурою матеріалу внаслідок протікання корозійних процесів.



Рисунок 12.2 – Продукти корозії заліза: а) іржа; б) первинний продукт корозії

**I. Залежно від механізму перебігу** процесу розрізняють:

хімічну корозію,

електрохімічну корозію.

**II. За характером руйнування** металу виділяють такі види корозії:

*суцільна* (або *загальна*), яка виникає при взаємодії всієї поверхні металу з оточуючим середовищем (рис.12.3 а).

Розрізняють два види суцільної корозії: *рівномірну*, при якій вся поверхня металу роз'їдається однаковою мірою без змінення її топографії, і *нерівномірну корозію*, коли поверхня металу під шаром продуктів корозії має «зритий» характер, тобто містить ділянки більш глибоких пошкоджень – корозійні каверни. До нерівномірної корозії відноситься і *структурно-вибірنا* (або *селективна*) корозія (рис.12.3 ж), при якій одна із структурних складових сплаву розчиняється з більшою швидкістю, ніж решта, наприклад, процес знецинкування латуней (сплавів Cu і Zn);

*місцева* (або *локальна*) корозія. Характерною ознакою корозії цього виду є руйнування окремих ділянок поверхні металу. Місцеву корозію звичайно поділяють на декілька дрібніших груп:

*плямиста корозія* (рис.12.3б), при якій поверхневі розміри плями набагато перебільшують глибину проникнення корозійного дефекту;

*виразкова корозія* (рис.12.3в), коли поверхневі розміри корозійного пошкодження сумірні з його глибиною;

*точкова* (або *пітингова*) корозія (рис.12.3е), при якій глибина корозійного дефекта значно більша його поверхневих розмірів;

*нитевида корозія*, яка зустрічається, в основному, в матеріалах з неметалічними захисними плівками;

*підповерхнева корозія*, яка починається з поверхні і поступово поширюється під нею так, що продукти корозії зосереджуються в деяких зонах металу, що призводить до його розшарування;

*міжкристалітна корозія* (рис.12.3г), коли корозійні пошкодження локалізуються на межах зерен металу;

*ножова корозія*, яка має вигляд надрізів гострим предметом;

*розтріскувальна* (або *стрес-корозія*), яка здатна поширюватися як в об'ємі зерен металу, так і по їх межах (рис.12.3д).

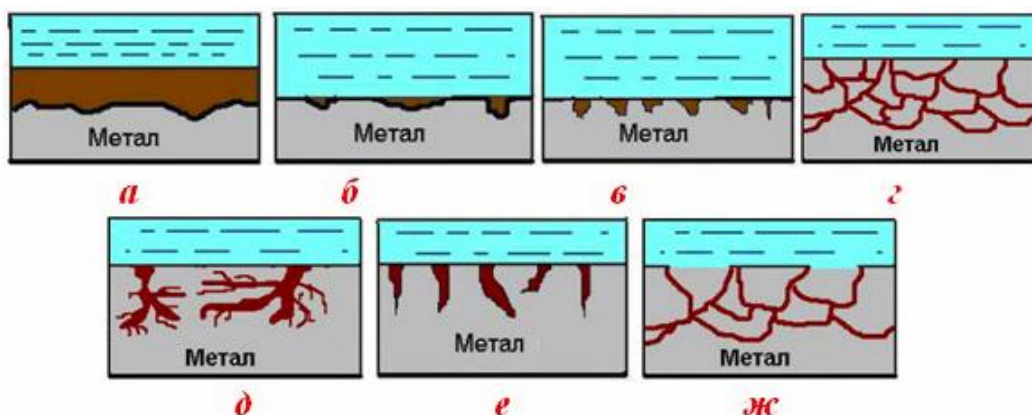


Рисунок 12.3 – Види корозії за характером руйнування металу: а) суцільна, б) місцева плямиста; в) місцева виразкова; г) місцева міжкристалітна; д) місцева розтріскувальна; е) місцева пітинг; ж) суцільна селективна (вибірна)

**Швидкість корозії** може оцінюватися за допомогою таких показників:

зменшення маси виробу, віднесеного до одиниці площі за одиницю часу;

глибина руйнування металу;

частка площі поверхні, на якій зосереджуються продукти корозії;  
кількість корозійних плям і точок, що виникають на одиницю площі поверхні;  
об'єм водню, що виділяється з одиниці площі за одиницю часу.

## 12.2 ХІМІЧНА КОРОЗІЯ

Хімічна корозія спостерігається при взаємодії металу з корозійним середовищем, при якій електрони, що вивільняються внаслідок окиснення металу, передаються *безпосередньо* атомам окиснювального компонента, що міститься у корозійному середовищі, а продукти корозії утворюються саме на тих ділянках, що кородують.

Причиною хімічної корозії є термодинамічна нестійкість металів за даних зовнішніх умов, внаслідок чого за рахунок зменшення термодинамічного потенціалу (енергії Гіббса) відбувається самочинний перехід металу в стійкіший (окиснений) стан при перебігу реакції загального вигляду:

*метал + окиснювальний компонент середовища* → *продукт корозії*.

Очевидно, що при хімічній корозії окисник, що міститься у середовищі, вступає з металом у взаємодію, утворюючи з ним хімічну сполуку, яка у більшості випадків розташовується на поверхні у вигляді плівки. Якщо плівка достатньо щільна, вона сповільнює подальше транспортування окисника до поверхні металу, тобто спричиняє ефект самогальмування процесу корозії.

**Хімічна корозія** – це процес самочинного руйнування металів у атмосфері окиснювальних газів за умов високих температур чи у середовищі рідких неелектролітів.

Хімічній корозії притаманні певні *ознаки*:

безпосереднє передавання електронів атомами металів окиснику, що знаходиться у корозійному середовищі;

відсутність у системі електричного струму.

Залежно від умов перебігу *хімічна корозія поділяється на типи*:

*газова*, яка виникає при високих температурах у атмосфері сухих агресивних газів (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S тощо), наприклад: корозія двигунів внутрішнього згоряння, деталей турбін, ракетних двигунів;

*корозія у неелектролітах* – струмонепровідних рідинах (Br<sub>2</sub>, нафта і нафтопродукти).

Для прикладу розглянемо схему корозії металу в атмосфері кисню:



Згідно із законами хімічної термодинаміки цей процес може самочинно відбуватися лише за умов зменшення енергії Гіббса ( $\Delta G < 0$ ). Для більшості металів при їх взаємодії з оточуючим середовищем змінення енергії Гіббса має від'ємне значення ( $\Delta G < 0$ ), що свідчить про можливість самочинного протікання корозійних реакцій при атмосферному тиску. А умова  $\Delta G > 0$ , за якою корозія самочинно не відбувається, виявляється тільки за дуже низьких тисків. Наприклад, при 298К хімічна корозія срібла у кисні термодинамічно неможлива ( $\Delta G > 0$ ) і припиняється, лише якщо  $P \sim 10\text{Па}$ .

Таким чином, більшість металів можуть піддаватися хімічній корозії за наявності сухого  $O_2$ . Однак термодинаміка, вказуючи на можливість самочинного перебігу корозійних процесів, не дає остаточної відповіді на питання, чи відбуваються вони насправді. Для цього необхідно розглянути ще і кінетичні закономірності.

На швидкість корозійних процесів впливають такі чинники:

*характер продуктів корозії*: утворення суцільних хімічно стійких поверхневих плівок на металі значно сповільнює, а іноді й зовсім припиняє хімічну корозію, але крихкі, малопластичні чи розчинні плівки сприяють швидкому руйнуванню металу;

*температура*: з підвищенням температури інтенсивність корозії зростає, що зумовлюється прискорюванням дифузії газів через поверхневу плівку та утворенням тріщин, через які газ проникає у метал і окиснює його;

*природа навколишнього середовища*: швидкість корозії збільшується, якщо у повітрі міститься значна кількість агресивних домішок, які при взаємодії з металом утворюють на його поверхні розчинні сполуки;

*властивості металу*: чим активнішим є метал, тим швидше і легше він кородує.

### 12.3 ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ

Електрохімічна корозія полягає у взаємодії металу з корозійним середовищем, яке має специфічну особливість: окиснення атомів металу і відновлення окиснювального компоненту корозійного середовища локалізуються на різних ділянках, де відповідно перебігають окремо анодна і катодна напівреакції окисно-відновного процесу.

**Електрохімічна корозія** – це руйнування металів у середовищах з йонною провідністю, при якому відбувається просторове перенесення електронів і виникнення електричного струму.

Залежно від умов перебігу розрізняють такі види електрохімічної корозії:

*контактна корозія*, яка спостерігається при тривалому контакті двох металів, що мають різні значення електродних потенціалів;

*атмосферна корозія* – руйнування металів у вологому повітрі при звичайних температурах;

*корозія у ґрунті*, коли метал контактує з вологим ґрунтом, яка містить розчинений кисень та інші речовини;

*корозія при нерівномірній аерації* відбувається, коли розчинений у воді кисень має неоднаковий доступ до різних ділянок металу;

*щілиста корозія* – підсилене руйнування металів у щілинах, отворах, зазорах та каналах;

*корозія під напруженням*, що спричиняється одночасною дією на метал корозійного середовища і механічного навантаження;

*фретинг-корозія*, яка виникає внаслідок тертя корозійного середовища по поверхні металу;

*корозійна кавітація* – руйнування металів, зумовлене ударною дією корозійного середовища, наприклад, руйнування гребних гвинтів суден або лопатей турбін;

*біокорозія*, що відбувається під впливом продуктів життєдіяльності мікроорганізмів;

*корозія під дією зовнішнього електричного струму* – руйнування підземних металевих комунікацій та споруд блукаючими струмами. Найчастіше цей вид електрохімічної корозії спостерігається при роботі електричного рейкового транспорту за рахунок витоку струму на стиках заглиблених у ґрунт рейок. У цьому випадку можливе розгалужування струму, частина якого піде через вологий ґрунт. Якщо на шляху проходження струму знаходиться підземна



металева споруда, то ділянка конструкції, у яку входить блукаючий струм, буде катодом, а місце його виходу – анодом.

Технічні метали обов'язково забруднені різними домішками, а сплави містять ще більшу кількість сторонніх включень (у тому числі й атомів легуючих елементів), що пояснює структурну і термодинамічну неоднорідність поверхні. З іншого боку, корозійне середовище з різних причин теж має певну гетерогенність. Тому електродні потенціали, що виникають на окремих ділянках поверхні металу у струмопровідному середовищі, можуть суттєво відрізнятись між собою. Це створює передумови для роздільного перебігу процесу окиснення (на ділянках з меншим значенням електродного потенціалу) і процесу відновлення (на тих ділянках поверхні, які мають додатніше значення електродного потенціалу). З урахуванням йонної провідності корозійного середовища зрозуміло, що при електрохімічній корозії утворюється *корозійний гальванічний елемент* (рис. 12.4).

Як впливає із визначення, процеси йонізації атомів металу і відновлення окиснювального компонента із корозійного середовища відбуваються хоч і одночасно, однак не в єдиному акті (на різних ділянках), а їх швидкості залежать від величин електродних потенціалів металу.

*Сутність електрохімічної корозії полягає у анодному розчиненні металу на ділянках з меншим значенням електродного потенціалу, і катодному відновленні окисника із навколишнього середовища на ділянках з більшим значенням електродного потенціалу завдяки чому самі катодні ділянки зберігають свою цілісність. Умовно цей процес записується за допомогою напівреакцій:*

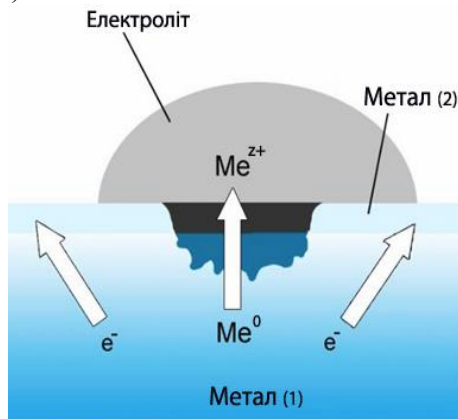
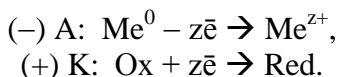


Рисунок 12.4 – Корозійний гальванічний елемент



Окисниками при електрохімічній корозії найчастіше виступають  $\text{O}_2$  і  $\text{Cl}_2$  у вологому повітрі, йони  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  тощо. Взагалі середовищем електрохімічної корозії може бути:

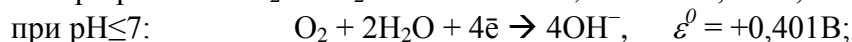
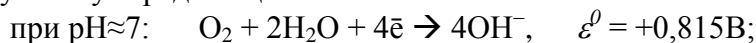
електроліт (водні розчини кислот, солей, лугів, морська вода);

вологий газ;

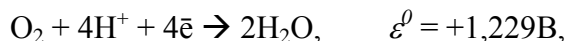
вологий ґрунт.

*Всі окисники, які сприяють перебігу катодної реакції відновлення, називаються **деполяризаторами**, а катодний процес – **деполяризацією**.*

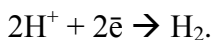
Здебільшого на катодних ділянках спостерігається йонізація (відновлення) кисню: у нейтральному чи лужному середовищі:



у кислому середовищі:



а також виділення водню:





Корозійний процес, що супроводжується поглинанням і відновленням на катоді газоподібного кисню  $O_2$ , називається **корозією з кисневою деполаризацією**.  
 Корозійний процес, при якому на катоді відновлюються йони Гідрогену  $H^+$  і виділяється газоподібний водень  $H_2$ , називається **корозією з водневою деполаризацією**.

Схематично обидва види корозійної деполаризації показані на рис.12.5.

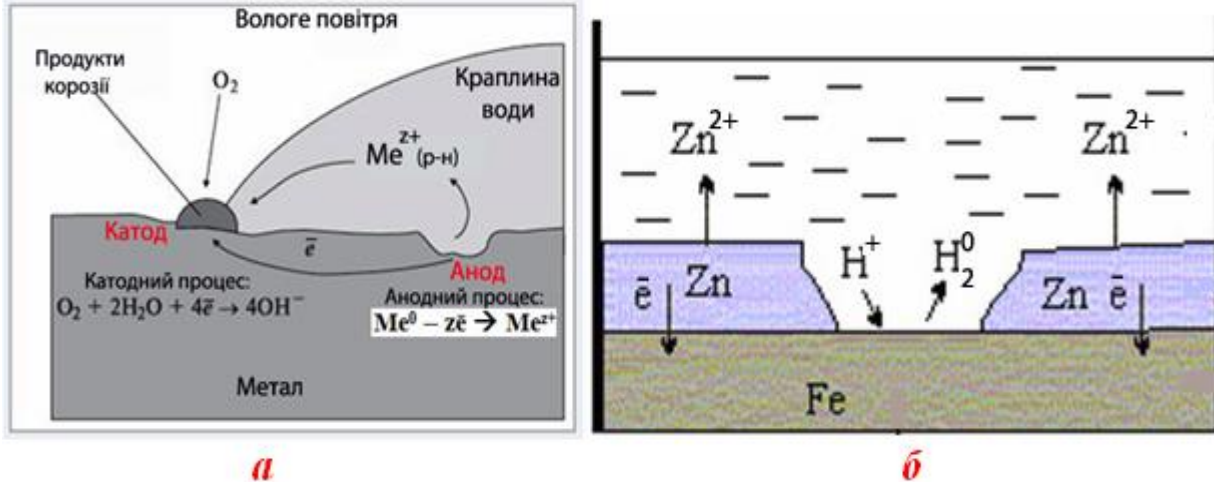
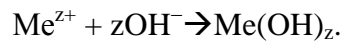


Рисунок 12.5 – Схема корозії металу: а) з кисневою деполаризацією; б) з водневою деполаризацією

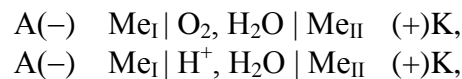
Поряд з електрохімічними процесами під час корозії відбуваються вторинні хімічні реакції, наприклад, взаємодія іонів металу з гідроксильними йонами:



Утворена основа протягом часу може піддаватися поступовій дегідратації (втраті молекул  $H_2O$ ):



Корозійні електрохімічні процеси подібні до тих, що відбуваються у гальванічних елементах. Однак на відміну від звичайних у корозійних гальванічних елементах відсутній зовнішній ланцюг, а електрони переходять безпосередньо з анода на катод без участі з'єднувального електронного провідника. З цієї причини хімічна *схема корозійного гальванічного елемента* має простіший вигляд порівняно із звичайним гальванічним елементом, наприклад:



Існує два основних **типи корозійних гальванічних елементів**:

*макрогальванічний корозійний елемент*, який характеризується наявністю розділених катодних і анодних ділянок, досить великих за розмірами, наприклад, алюмінієвий лист з латунними гвинтами. У ньому алюміній, що має менше значення електродного потенціалу ( $\epsilon_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,66V$ ), відіграє роль анода, а мідь, яка основним компонентом латуні, ( $\epsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = -0,34V$ ), – катода;

мікрогальванічний корозійний елемент, що складається з багатьох невеликих нерозділених катодних і анодних ділянок, здатних до миттєвої зміни полюсів, наприклад, корозія сталі у вологому повітрі.

Причиною виникнення мікрогальванічних корозійних елементів є електрохімічна гетерогенність (неоднорідність), яка може мати різну природу:

неоднорідність сплаву за хімічним чи фазовим складом;

наявність домішок у металі;

захисні плівки змінного складу;

наявність на окремих ділянках каталізуючих речовин;

флуктуація концентрації електроліту в приповерхневому шарі;

нерівномірна аерація металу;

різниця фізичних умов (температура, тертя тощо) на окремих ділянках поверхні.

Термодинамічним обґрунтуванням роботи корозійного гальванічного елемента вважається зменшення енергії Гіббса ( $\Delta G < 0$ ), яка пов'язана з електрорушійною силою  $E$  залежністю

$$E = -\Delta G / zF. \quad (12.1)$$

З рівняння (12.1) випливає, що можливість перебігу корозії встановлюється за знаком ЕРС, оскільки умова  $\Delta G < 0$  виконується тільки при  $E > 0$ . Оскільки ЕРС визначається різницею потенціалів окисника і відновника

$$E = \varepsilon_{\text{ок}} - \varepsilon_{\text{відн}},$$

то корозія можлива ( $E > 0$ ,  $\Delta G < 0$ ), коли потенціал окисника в корозійному середовищі має більше значення, ніж потенціал металу

$$\varepsilon_{\text{ок}} > \varepsilon_{\text{Me}^{m+} / \text{Me}}^0. \quad (11.2)$$

Вираз (12.2) дозволяє оцінити можливість перебігу корозійних процесів для будь-яких металів у різних корозійних середовищах. Якщо потенціал певного металу більш додатний має більше значення, ніж потенціал кисневого електрода (+1,229В), то такий метал не кородує ні з кисневою, ні, тим більше, з водневою деполяризацією при будь-яких значеннях рН (рис.12.6, ділянка 3). Якщо значення потенціалу металу відповідає ділянці 2 (рис.12.6), то метал кородує з кисневою деполяризацією, однак зберігає стійкість до корозії з водневою деполяризацією. Якщо потенціал металу має менше значення, ніж потенціал водневого електрода, то корозія можлива як з кисневою, так і з водневою деполяризаціями (рис.12.6, ділянка 1) Зменшення енергії Гіббса ( $\Delta G < 0$ ) і додатне значення електрорушійної сили ( $E > 0$ ) лише зазначають можливість (імовірність) самочинного перебігу корозійних процесів, але не менш важливою характеристикою є кінетика корозійних процесів, що визначається лімітуючою (найповільнішою) стадією.

Корозійні гальванічні елементи належать до короткозамкнених, тому переміщення електронів у металі відбувається майже миттєво і не може бути лімітуючою стадією. Рух йонів у розчині електроліту теж не лімітує корозійний процес завдяки надзвичайно малій відстані між катодними та анодними ділянками. Отже, лімітуючою стадією можуть бути електрохімічні реакції: окиснення металу (анодний контроль), відновлення корозійного середовища (катодний контроль) чи ті та інші процеси одночасно (змішаний контроль).

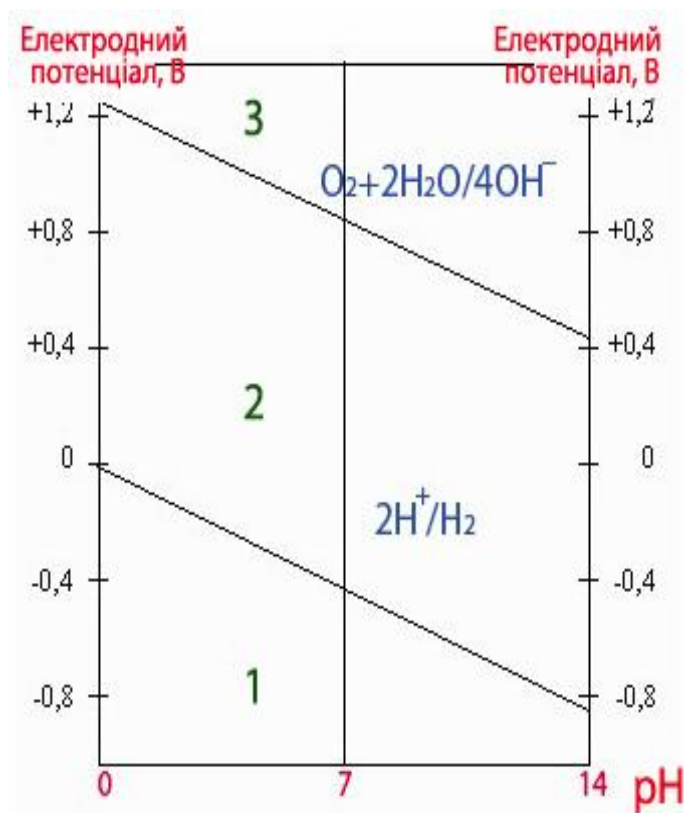


Рисунок 12.6 – Залежність потенціалів водневого і кисневого електродів від рН середовища

### 12.3.1 ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ

Швидкість електрохімічної корозії залежить від різних чинників, які за своїми характерними особливостями поділяються на внутрішні та зовнішні.

**I. Внутрішні чинники** пов'язані з властивостями корозійно активної речовини. Їх декілька:

**Природа металів**, яка виявляється в їх хімічній активності та схильності до пасивації.

**Пасивація** – це набуття термодинамічно нестійким металом корозійної стійкості внаслідок утворення на його поверхні щільних непоруватих плівок, які захищають метал від руйнування.

**Пасивністю** металу називається стан його підвищеної корозійної стійкості, зумовлений гальмуванням анодного процесу.

За схильністю до пасивації найпоширеніші у техніці метали розміщуються у ряд:

**Be > Al > Ti > V > Ta > Cr > Nb > Sn > Fe > W > Cd > Mo >  
> Co > Ni > Pb > Cu > Pd > Ir > Pt > Ag > Au.**

Розташування металів у цьому ряді не завжди збігається з їх розміщенням в електрохімічному ряді напруг (табл.11.1 і 12.1), що пояснюється особливостями кристалічної структури і властивостей окремих металів.

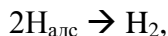
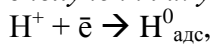
Таблиця 12.1 – Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	$\varepsilon^0$	Електрод	$\varepsilon^0$	Електрод	$\varepsilon^0$
Li/Li <sup>+</sup>	-3,045	Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,76	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0,34
K/K <sup>+</sup>	-2,92	Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0,74	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,97
Ca/Ca <sup>2+</sup>	-2,90	Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,44	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0,85
Na/Na <sup>+</sup>	-2,71	Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0,40	Pt/Pt <sup>2+</sup>	+1,19
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2,36	Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,25	Au/Au <sup>3+</sup>	+1,50
Al/Al <sup>3+</sup>	-1,66	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,126		
Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1,18	$\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+$	<b>0,00</b>		

Як впливає із аналізу корозійних процесів з кисневою та водневою деполяризаціями, корозійна активність металу буває різною залежно від природи середовища, з яким він контактує.

**а) У нейтральному середовищі та за наявності кислот-неокисників** (HCl, розв. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH та інші слабкі кислоти) усі метали за своєю корозійною активністю поділяються на чотири групи:

Метали з невеликими електродними потенціалами  $\varepsilon_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0 < -0,41\text{В}$  (табл.12.1). Ця група металів піддається корозії з водневою деполяризацією, при якій спостерігається катодний контроль: лімітуючою стадією є реакція відновлення іонів Гідрогену на катодних ділянках та сполучення їх у молекули:



тому швидкість корозії зростає при збільшенні концентрації H<sup>+</sup> і температури.

Крім цього, швидкість залежить від природи катодних ділянок. Якщо вони містять метали, що каталізують виділення водню (Pt, Pd, Ni), то корозія прискорюється, а у випадку некаталізуючих катодних металів (Hg, Pb) – сповільнюється завдяки зменшенню площі поверхні, яку займає основний метал.

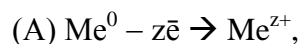
Взагалі при одному і тому самому катоді вплив природи основного металу на швидкість корозії з водневою деполяризацією можна оцінити за величиною перенапруги виділення водню: чим вона більша, тим повільніше відбувається корозія.

Метали з електродними потенціалами у межах  $-0,41 < \varepsilon_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0 < 0$  (табл.12.1) у кислих середовищах кородують з водневою, а у нейтральних – з кисневою деполяризацією. Винятком є свинець, який не піддається корозії у кислому середовищі, оскільки його поверхня пасивується утвореними нерозчинними солями (PbSO<sub>4</sub>, PbCl<sub>2</sub> тощо).

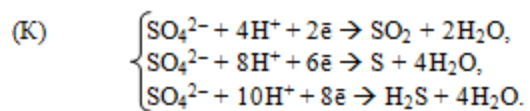
**Метали з електродними потенціалами у межах  $0 < \varepsilon_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0 < 1,228\text{В}$  (табл.12.1) кородують лише з кисневою деполяризацією.**

Метали з електродним потенціалом  $\varepsilon_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0 > +1,229\text{В}$  (табл.12.1) виявляють корозійну стійкість у нейтральному середовищі та за наявності кислот-неокисників.

**б) За наявності кислот-окисників** (HNO<sub>3</sub>, конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та ін.) корозії піддаються всі метали від початку ряду напруг до Ag включно, за винятком тих, що пасивуються сильними окисниками. Склад кінцевих продуктів корозії зумовлюється як активністю самого металу, так і природою та концентрацією кислоти. Наприклад, при контакті металу з концентрованою сульфатною кислотою відбувається анодне розчинення металу:

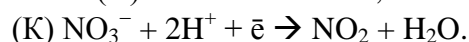
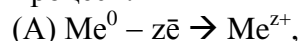


а на катодних ділянках може спостерігатися один з таких процесів чи їх сукупність:



При цьому відома залежність: чи меншим є значення електродного потенціалу металу на анодній ділянці, тим глибше відновлюється йон  $\text{SO}_4^{2-}$  із корозійного середовища на катоді. Вторинні продукти корозії утворюються при взаємодії окисненого металу із сульфатною кислотою.

У середовищі концентрованої нітратної кислоти на відповідних ділянках корозійного гальванічного елемента відбуваються процеси:



У розведеній нітратній кислоті характер катодних процесів зумовлюється активністю металу і концентрацією кислоти: чим активніший метал і чим більше розведена  $\text{HNO}_3$ , тим глибше відновлюється Нітроген (+5).

**в) У лужному середовищі** кородують амфотерні метали (Al, Zn, Pb, Sn, Ga, In) незалежно від їх положення в електрохімічному ряді напруг. Внаслідок корозії утворюються комплексні солі та виділяється водень.

**г) У розчинах солей** корозія металів спостерігається лише у тих випадках, коли метал контактує із сіллю, утвореною менш активним металом. У протилежному випадку корозія відсутня.

**Структура сплавів**, залежно від якої сплави поділяються на *гомогенні* (тверді розчини) і *гетерогенні*, що складаються з кількох твердих мікрофаз. Швидкість електрохімічної корозії зростає при переході від гомогенних до гетерогенних сплавів. Особливо несприятливою є наявність у сплаві включень менш активного металу в основний активніший метал, наприклад, катодних включень Cu чи Ni у залізо. Анодні структурні включення або не змінюють швидкості корозії, або призводять до розвитку локальних корозійних процесів.

**Стан поверхні металу.** Корозійна стійкість металу підвищується завдяки тонкій механічній обробці поверхні, що сприяє утворенню досконалих захисних шарів. Термічна обробка, яка полегшує знімання механічного напруження на поверхні та всередині металу, також підвищує його корозійну стійкість.

**II. Зовнішні чинники**, що впливають на швидкість корозії, пов'язані з природою корозійного середовища і умовами перебігу корозійних процесів. До них належать рН та йонний склад корозійного середовища, кількість у ньому кисню, температура, тиск, швидкість руху середовища, дифузія тощо.

**Кислотність середовища.** Здебільшого швидкість корозії зростає зі зменшенням рН середовища, оскільки при цьому підвищується розчинність продуктів корозії.

За корозійною стійкістю залежно від рН середовища усі метали поділяються на п'ять груп:

*благородні метали* (Au, Pt, Ag), швидкість корозії яких є надзвичайно малою і фактично не залежить від рН (рис.12.7а);

*метали, що є нестійкими у кислому та нейтральному середовищах, але виявляють корозійну стійкість при  $\text{pH} > 7$ .* Наприклад, Mg (рис.12.7б);

метали, малостійкі у кислому середовищі, однак досить стійкі у нейтральному і лужному середовищах, наприклад, Co, Ni, Cd (рис.12.7в);

метали, стійкі у кислому та нейтральному середовищах і нестійкі при  $pH > 7$ , наприклад, Nb, Zr, Mo, W, Ta (рис.12.7г);

метали, стійкі тільки у нейтральному середовищі, але нестійкі у кислому та лужному середовищах – амфотерні метали Al, Zn, Sn, Pb, Be (рис.12.7д).

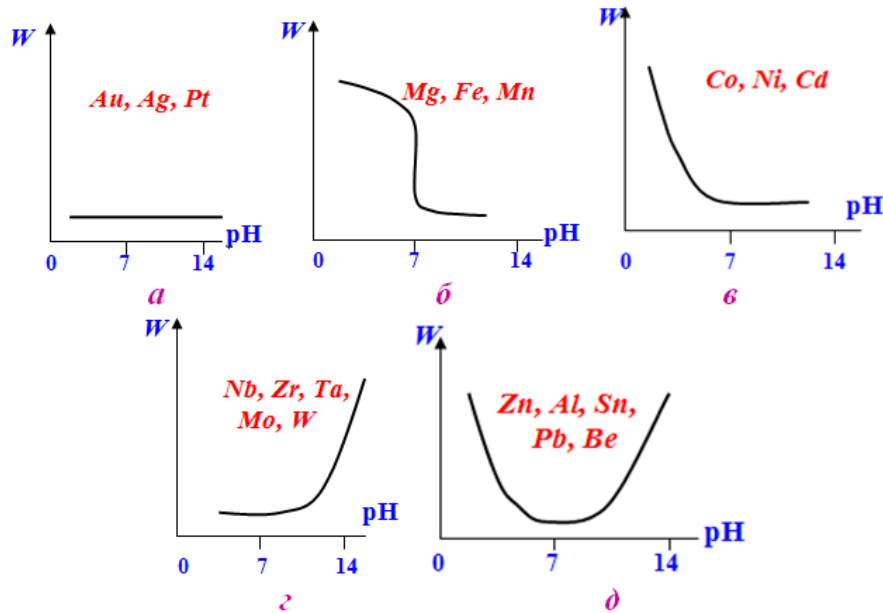


Рисунок 12.7 – Залежність швидкості корозії  $W$  для окремих груп металів від  $pH$  корозійного середовища (пояснення в тексті)

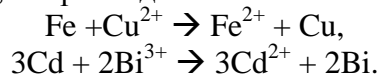
**Йонний склад корозійного середовища.** Корозійне середовище може містити йони-активатори, які прискорюють корозію, та йони-інгібітори, які її уповільнюють.

**Аніони-активатори** ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) виявляють подвійну дію:

порушення пасивного стану металів внаслідок руйнування оксидних плівок і утворення розчинних продуктів ( $FeCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $LnCl_2$ ) – цим пояснюється посилення корозії металів у морській воді;

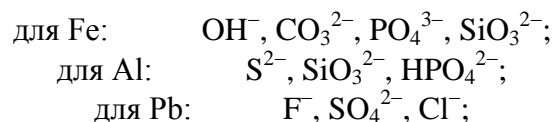
полегшення йонізації атомів металу завдяки зв'язуванню їх у розчинні комплекси, наприклад,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ .

**Катіони-активатори** – це найчастіше багатозарядні катіони малоактивних металів, які здатні окиснювати більш активні метали, наприклад:



**Аніони-інгібітори** теж можуть відігравати подвійну роль:

утворення з металом важкорозчинної сполуки, що осідає на його поверхні, тим самим гальмуючи подальшу корозію, наприклад:



переведення металів у пасивний стан за допомогою аніонів-окисників ( $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ).

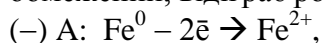


*Катіони-інгібітори* – це катіони ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та ін.), які утворюють важкорозчинні сполуки з гідроксильними йонами  $\text{OH}^-$ , що виникають на катодній ділянці внаслідок кисневої деполяризації.

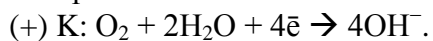
**Концентрація розчинів.** При контакті металів з розчинами солей, йони яких не виявляють властивостей активаторів чи інгібіторів корозії, швидкість корозійних процесів залежно від концентрації підкоряється складним законам. Наприклад, якщо Fe перебуває у розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , то при збільшенні концентрації солі швидкість корозії спочатку зростає, оскільки підвищується електрична провідність середовища, а після досягнення певної концентрації – поступово сповільнюється, оскільки зменшуються електролітична дисоціація солі та розчинність кисню у середовищі.

**Кількість кисню.** Кисень є сильним корозійноактивним агентом, однак його вплив на корозійні процеси неоднозначний. Найчастіше збільшення кількості  $\text{O}_2$  інтенсифікує корозію більшості металів. Але якщо метал легко піддається пасивації, то при підвищенні концентрації кисню корозія такого металу сповільнюється. Швидкість корозії з кисневою деполяризацією зростає при збільшенні дифузії та розчинності кисню, а також при енергійному перемішуванні.

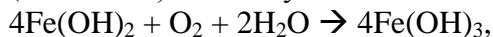
За умов нерівномірного доступу кисню до всіх частин поверхні металу утворюються корозійні гальванічні елементи – так звані *пари диференціальної аерації*, в яких ділянки з недостатньою кількістю кисню (пори, щілини, отвори) відіграють роль анода і окиснюються. Електрони, що при цьому вивільняються, переходять на катодні ділянки на поверхні металу (де знаходиться більша кількість  $\text{O}_2$ ) і беруть участь у відновленні атмосферного кисню. Наприклад, якщо сталевий гвізdek вбити у вологу деревину (рис.12.8), то його внутрішня частина, до якої доступ кисню обмежений, відіграє роль анода і окиснюється:



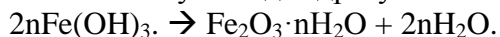
а зовнішня частина стає катодом, на якому відбувається відновлення  $\text{O}_2$  з вологого повітря:



Первинні продукти електрохімічної корозії ( $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$ ) спочатку хімічно доокиснюються:



а потім поступово дегідратуються



Кінцевим продуктом корозії є руда іржа, яка має невизначений склад і виражається формулою  $\text{FeOOH}$ , або частіше –  $\text{nFe}_2\text{O}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ .

**Температура і тиск.** У випадку корозії з водневою деполяризацією підвищення температури прискорює електродні процеси, тому швидкість корозії зростає. Коли відбувається корозія з кисневою деполяризацією, температура виявляє подвійний вплив, оскільки підвищення температури збільшує швидкість електродних процесів, однак одночасно зменшує розчинність кисню. Максимальної швидкості корозія з кисневою деполяризацією досягає в інтервалі

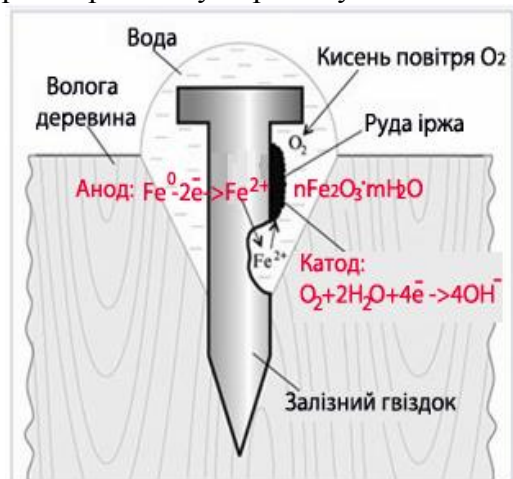


Рисунок 12.8 – Схема утворення диференціальної пари нерівномірної аерації при корозії сталевий гвізdek, вбитого у вологу деревину



70–80<sup>0</sup>С. Це зумовлюється оптимальним співвідношенням коефіцієнта дифузії кисню та величиною його розчинності у зазначених межах температур. Підвищення тиску призводить до зростання швидкості корозії, що пояснюється збільшенням розчинності корозійно-активних газів, а також виникненням внутрішніх напружень у металах.

### **12.3.2 ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ**

Сучасна техніка потребує використання металевих виробів у широкому діапазоні температур і тисків, а іноді ще й у агресивних середовищах. Для запобігання чи повного усунення корозії застосовуються численні методи захисту металів.

**Захист від корозії** полягає у комплексі заходів для збільшення працездатності та надійності металів і конструкційних матеріалів за умов їх експлуатації.

Боротьба з корозією починається ще на першому етапі створення будь-яких об'єктів і споруд, складовими частинами яких є металеві вузли. Тобто захист від корозії необхідно забезпечувати не тільки на стадіях виготовлення та експлуатації металевих виробів, але і в процесі їх проектування. Раціональне обрання певних матеріалів та їх сполучень для виготовлення тієї чи іншої деталі диктується у першу чергу технічною і економічною доцільністю, але одночасно й урахуванням корозійної стійкості виробу. З цієї причини при проектуванні слід дотримуватися певних правил:

без відповідної ізоляції не допускати сполучення металів, які істотно відрізняються значеннями електродних потенціалів;

при застосуванні неметалевих поруватих покривних матеріалів, здатних адсорбувати вологу, їх необхідно просочувати дьогтем чи бітумом;

у металевих конструкціях слід уникати зазорів, щоб запобігти виникненню осередків корозії внаслідок роботи диференціальних пар нерівномірної аерації;

при сполученні конструкційних елементів перевагу слід віддавати зварним з'єднанням;

на тих виробках, що підлягають нанесенню лакофарбових покриттів, необхідно уникати гострих кутів, які містять внутрішні напруження.

Під час експлуатації металевих виробів вибір конкретного методу захисту зумовлюється його ефективністю та економічною доцільністю. Залежно від специфіки всі методи поділяються на три великі групи: дія на метал, дія на корозійне середовище та електрохімічні методи.

## **12.4 ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ**

### **12.4.1 МЕТОДИ ДІЇ НА МЕТАЛ**

Ця група методів досліджується і розвивається у декількох напрямках.

**Легування** – одержання сплавів з підвищеною корозійною стійкістю порівняно з основним металом. З цією метою до складу сплаву вводять певні інгредієнти:

компоненти, що здатні утворювати захисні плівки на поверхні металу чи переводити її у пасивний стан;

благородні метали, які збільшують корозійну стійкість металевих виробів у цілому.

**Термообробка** металів та сплавів, що підвищує корозійну стійкість конструкції завдяки гомогенізації сплавів і зніманню внутрішніх напружень у металі.

**Нанесення захисних покриттів** – спеціальних штучних шарів на поверхні металевих виробів та споруд для запобігання корозії. Якщо поряд із захисною дією покриття виявляє ще й прикрашувальні функції, його називають захисно-декоративним.

Захисні покриття поділяються на металеві та неметалеві, які в свою чергу можуть бути неорганічними або органічними.

**3.1. Металеві покриття** одержують за одним з відомих способів:

*гарячий спосіб* – занурення готового виробу у розплав покривного легкоплавкого металу (Sn, Pb, Zn);

*металізація* – нанесення розпилюваного рідкого захисного металу за допомогою струменя стисненого повітря чи інертного газу;

*термодифузія* – насичення поверхневого шару основного металу при зануренні виробу у суміш, що містить порошок покривного металу при підвищеній температурі;

*механотермічний метод* (плакування) – одержання біметалічних листів за допомогою сумісного гарячого прокатування заготовок, складених з металу основи та тонкої пластини покривного металу;

*електрохімічний* (гальванічний) метод – нанесення металевого покриття за допомогою електролізу;

*хімічний метод* – відновлення сполук металу спеціальними відновниками ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ ). Наприклад, мідне покриття одержують при відновленні на поверхні металу катіонів Купруму (II) формальдегідом:



Металеві покриття за механізмом захисної дії поділяються на катодні та анодні.

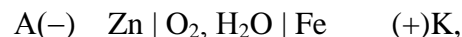
*Катодні покриття* мають більше значення електродного потенціалу, ніж основний метал (табл.12.1). Наприклад, для сталі катодними покриттями можуть бути тонкі шари малоактивних металів (Cu, Ni, Ag, Sn). При порушенні покриття цього типу виникає корозійний гальванічний елемент, в якому основний метал відіграє роль анода, а покривний – катода, тому основний метал окиснюється і розчиняється, а на покривному металі виділяється водень або поглинається кисень – залежно від виду деполяризації. Катодні покриття захищають метал лише механічно. При утворенні тріщин або пор руйнування основного металу прискорюється.

*Анодні покриття* мають менше значення електродного потенціалу порівняно з основним металом (табл.12.1). У корозійному гальванічному елементі, що утворюється при порушенні анодного покриття, покривний метал стає анодом, а основний – катодом, тому він не піддається корозії. Таким чином, анодні покриття захищають метал не тільки механічно, але й електрохімічно. Це означає, що при їх порушенні кородує саме покривний метал (анод), а основний метал не руйнується.

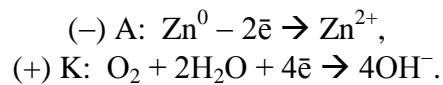
Щоб правильно підібрати покривний метал, необхідно врахувати його механічні та фізико-хімічні властивості. Для прикладу розглянемо оцинковане та луджене (покрите оловом) залізо. Із порівняння електродних потенціалів

$$\varepsilon^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}, \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}, \varepsilon^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,13\text{В}$$

впливає, що відносно заліза покриття із цинку буде анодом, а із олова – катодом. У першому випадку (рис.12.9а) при пошкодженні покриття у вологому повітрі утворюється корозійний гальванічний елемент

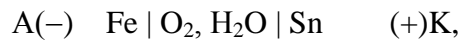


при роботі якого перебігають електродні процеси:

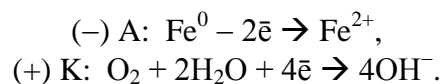


Отже, руйнується сам покривний метал – цинк і тим самим захищає від корозії основний метал – залізо.

Напроти, олово, що має більше значення електродного потенціалу порівняно з залізом, є катодним покриттям (рис.12.9б). При його пошкодженні утворюється корозійний гальванічний елемент



в якому перебігають такі електродні процеси:



Видно, що порушення покриття з олова викликає посилену корозію заліза.

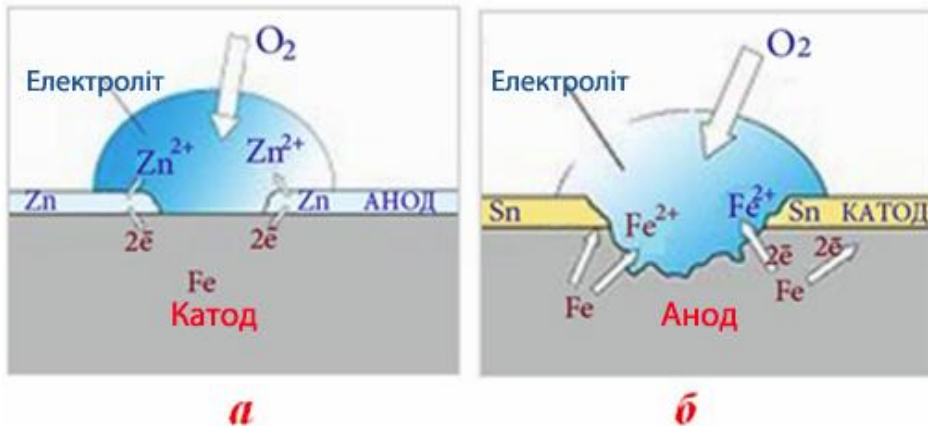


Рисунок 12.9 – Корозія з кисневою деполаризацією при руйнуванні: а) анодного покриття (оцинковане залізо): б) катодного покриття (луджене залізо)

Однак, не завжди цинкове покриття краще, ніж олов'яне, оскільки вони мають різні механічні властивості. Під час цинкування між залізом і цинком утворюються крихкі прошарки інтерметалідів змінного складу ( $\text{FeZn}_7$ ,  $\text{FeZn}_3$ ), які розтріскуються при перегинанні сталевого листа, що призводить до відшаровування і руйнування покриття. А шар олова на залізі за складом належить до твердих розчинів і не містить інтерметалідів, тому на відміну від цинкового олов'яне покриття є пластичним, міцно зціпленим із залізом, і може витримувати численні перегинання без порушення захисного шару. Отже, залежно від умов подальшого використання сталевого виробу для його захисту вибирають цинкове чи олов'яне покриття.

**Неметалеві неорганічні покриття** виявляють захисну дію в ізоляції металу від оточуючого середовища і можуть мати різну природу

**Бетонні покриття** використовують для захисту громіздких металевих споруд та підземних комунікацій.

**Неорганічні емалі** за своїм складом належать до силікатних матеріалів. Емалюванню піддають чорні та кольорові метали, які застосовуються при виробництві апаратури у фармацевтичній, хімічній чи харчовій промисловостях та при виготовленні речей побутового вжитку. Основною

вадою силікатних емалей є крихкість та розтріскування під дією теплових і механічних напружень.

**Оксидні плівки** (рис.12.10) нарощують на металах, схильних до пасивації (Al, Ti, Fe, Cr).

Оксидні плівки одержують двома способами: *хімічним*, який полягає в обробці металу розчином, що містить аніони-окисники ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), та *електрохімічним*, при якому метал відіграє роль анода під час електролізу у відповідному електроліті. Утворення на поверхні металу штучних оксидних плівок називається **оксидуванням**, причому деякі процеси мають ще й спеціальні назви, наприклад, оксидування сталі називається **воронуванням**, а алюмінію – **анодуванням**;

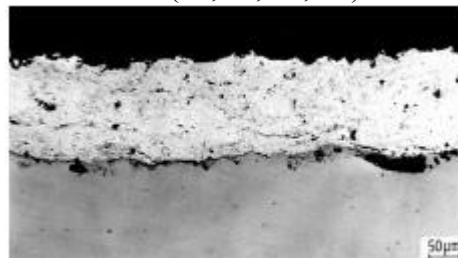
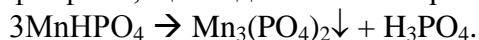
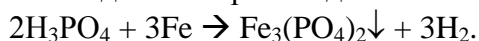


Рисунок 11.10 – Вигляд під мікроскопом: оксидна плівка на поверхні металу

**Фосфатні плівки**, за допомогою яких найчастіше захищають сталь. Процес передбачає обробку сталевих деталей у гарячому розчині гідрогенортофосфатних солей ( $\text{MnHPO}_4$ ,  $\text{ZnHPO}_4$ ,  $\text{FeHPO}_4$ ). При контакті з деталлю кисла сіль розкладається з утворенням важкорозчинних фосфатів, що осідають на поверхні металу у вигляді поруватих плівок:



Одночасно з цим утворюється ортофосфатна кислота, яка дифундує через порувату плівку і взаємодіє з поверхнею деталі:



Нерозчинні фосфати досить міцно зчеплюються зі сталлю, однак фосфатна плівка через свою поруватість не може забезпечити достатнього захисту від корозії, тому її використовують як основу під фарби.

**3.3. Органічні покриття** є засобом захисту металу від низькотемпературної корозії.

Залежно від складу і властивостей органічні захисні шари наносяться різними способами:

**Мастіння** – нанесення мастил, стійких до окиснення у випадку необхідності консервації металевих виробів.

**Лакування** – нанесення на поверхню металу високомолекулярних сполук, розчинених у леткому розчиннику. Після випаровування розчинника на металі залишається полімерний шар, який не пропускає окисників з оточуючого середовища і має електроізоляційні властивості.

**Фарбування** – утворення полімеру безпосередньо на поверхні металу. Фарбування належить до найпоширеніших методів захисту металів від корозії, завдяки низькій вартості, простоті застосування, легкості реставрації та можливості сполучення з іншими методами захисту. Однак цей метод має свої недоліки: недостатню термостійкість і невисоку механічну міцність. Лакофарбові покриття не можуть бути абсолютним бар'єром для корозійного середовища, оскільки вони здатні тільки гальмувати розвиток корозійного процесу, але не зупинити його.

**Футурування полімерними матеріалами** – утворення на металі захисного шару з ізолювальними та декоративними властивостями. Наприклад, нанесення гумового покриття на поверхню сталі при виробництві хімічної апаратури.

## 12.4.2 МЕТОДИ ДІЇ НА КОРОЗІЙНЕ СЕРЕДОВИЩЕ

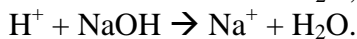
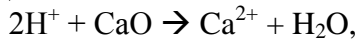
Використання цієї групи методів є доцільним у тому випадку, коли мають справу з обмеженим об'ємом корозійного середовища, наприклад, з теплоносієм у системі опалювання.

Найбільш поширеними є два методи.

**Усунення агресивного реагенту або зменшення його концентрації у корозійному середовищі.**

Найчастіше агресивними реагентами є такі деполяризатори: кисень у нейтральному середовищі чи йони Гідрогену – у кислому.

Вміст деполяризатора у кислому середовищі зменшують шляхом його нейтралізації за допомогою вапна чи каустичної соди:

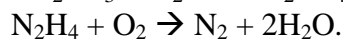
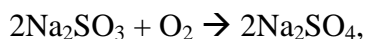


Корозію металів з кисневою деполяризацією послаблюють різними способами:

*термічною обробкою* корозійного середовища гострою парою (оскільки з підвищенням температури розчинність газів зменшується);

*продуванням через середовище інертних газів*, які захвачують розчинений кисень;

*хімічним знекисненням* при введенні у корозійне середовище відновників для зв'язування кисню:



**Додавання інгібіторів**, незначні кількості яких різко уповільнюють швидкість корозійних процесів, не змінюючи при цьому властивостей середовища.

Дія інгібіторів полягає в утворенні на поверхні металу захисних плівок, які ізолюють метал від середовища або так змінюють його електродний потенціал, що активність металу помітно зменшується. У випадку корозії з водневою деполяризацією інгібітори мають особливо велике значення, оскільки більшість хімічних реакторів працює в агресивному кислотному середовищі. За інгібітори використовують органічні та неорганічні суміші.

*Органічні інгібітори* – це тіосечовина ( $\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{S}$ ), диетиламін ( $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$ ), уротропін ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4$ ) та інші похідні амінів, наприклад, циклогексиламонію хромат ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3$ ) $_2\text{CrO}_4$ , додавання якого у кількості 0,5% від маси нейтрального розчину запобігає корозії сталі, латуні, бронзи і навіть алюмінію протягом 420 діб. У кислому середовищі застосовують каталізатор змінного складу – катапін, який уповільнює корозію сталі практично у будь-якій кислоті приблизно у 7000 разів.

*Неорганічні інгібітори* – силікати, нітрити, дихромати лужних металів тощо.

### 12.4.3 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ЗАХИСТУ

Сутність групи цих методів зводиться до зменшення електрохімічної корозії внаслідок поляризації. Це досягається при штучному створенні макрогальванічних елементів, за допомогою яких корозійні процеси спрямовують у необхідному напрямку.

Електрохімічні методи застосовують головним чином у тих випадках, коли металева конструкція знаходиться у воді, вологому ґрунті чи в агресивному середовищі (трубопроводи, кораблі, палі морських нафтопромислів).

Залежно від *типу поляризації* електрохімічні методи поділяються на такі групи:

*катодний захист*,

*анодний захист*,

а залежно від способу складання *гальванічного елемента* розрізняють

*протекторний захист*,

*захист зовнішнім електричним струмом*.

**Катодний захист** полягає у штучному створенні корозійного гальванічного елемента, в якому металева конструкція *примусово* виконує роль катода.

*Катодний протекторний захист* (рис.12.11а) реалізується при сполученні конструкції (яка функціонує як катод) з більш активним металом, який відносно основного металу заряджається анодно і тому піддається корозійному руйнуванню.

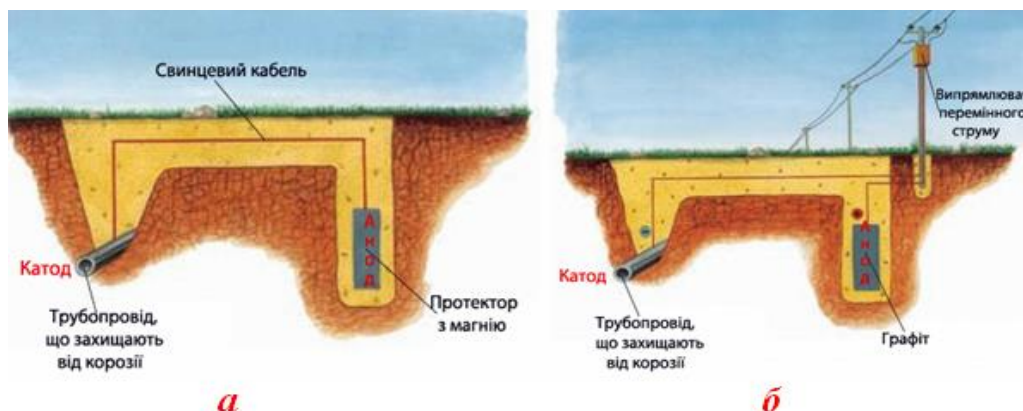
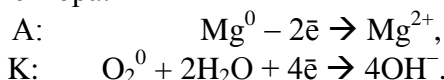


Рисунок 12.11 – Катодний захист металевих конструкцій: а) протекторний захист; б) захист зовнішнім струмом

З а протектори найчастіше використовують викидний металевий брухт на основі магнієвих, цинкових та алюмінієвих сплавів. Наприклад, якщо до корпусу корабля приєднати магнієву пластину-протектор, то виникає макрогальванічний корозійний елемент, в якому магній є анодом, а сталевий корпус – катодом, що впливає з порівняння значень електродних потенціалів:

$$\varepsilon^0_{Mg^{2+}/Mg} = -2,34B; \varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44B.$$

Завдяки роботі корозійного гальванічного елемента сталь не руйнується, оскільки спостерігається розчинення протектора:



*Катодний захист зовнішнім струмом* (рис.12.11б) відрізняється тим, що металева конструкція під'єднується до негативного полюса джерела постійного струму. Допоміжний електрод – анод – може бути розчинним (сталева рейка, балка чи металевий брухт, які поступово кородують, захищаючи від руйнування основний метал), або інертним (графіт, свинець, феросиліцид).

Катодний захист з застосуванням поляризації від зовнішнього джерела струму використовують для захисту обладнання, виготовленого з вуглецевих сталей, низько- і високолегованих і хромістих сталей, олова, свинцю, цинку, мідних і міднонікелевих сплавів, алюмінію і титану та їх сплавів. Як правило, захищають підземні та морські споруди (трубопроводи і кабелі різного призначення, фундаменти, бурове обладнання, корпуси судів), внутрішні поверхні апаратів і резервуарів хімічної промисловості.

*Анодний захист* застосовують значно рідше – головним чином у середовищах з достатньо високою провідністю при експлуатації обладнання, виготовленого з металевих матеріалів, що мають підвищену схильність до пасивації – вуглецевих низьколегованих нержавіючих сталей, сплавів на основі титану і алюмінію. При анодному захисті електродний потенціал металу зміщують в бік додатніших значень, завдяки чому відбувається поляризація металу. Внаслідок цього спостерігається суттєве зниження (у тисячі разів) швидкості корозії. Залежно від способу зміщення потенціалу анодний захист може здійснюватися двома способами.

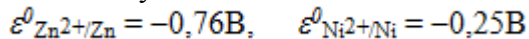
*Анодний протекторний захист.* При застосуванні цього методу конструкцію сполучають з малоактивним металом, який має дуже велике додатне значення електродного потенціалу, тому основний метал поляризується анодно.

*Анодний захист зовнішнім електричним струмом,* при якому конструкцію під'єднують до позитивного полюсу джерела постійного струму. Цей метод використовують тільки для захисту від корозії металів, схильних до пасивації, наприклад нержавіюча сталь, що перебуває в окислювальному середовищі.

## 12.5 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

**Приклад 12.1.** Які процеси відбуваються при нещільному контакті цинкової та нікелевої пластини а) у вологому повітрі; б) у кислому середовищі?

**Розв'язок.** При контакті зазначених металів кородує більш активний цинк, що має менше значення електродного потенціалу:



а) У вологому повітрі утворюється корозійний гальванічний елемент, в якому цинк відіграє роль анода, а менш активний нікель – катода (рис.12.12):

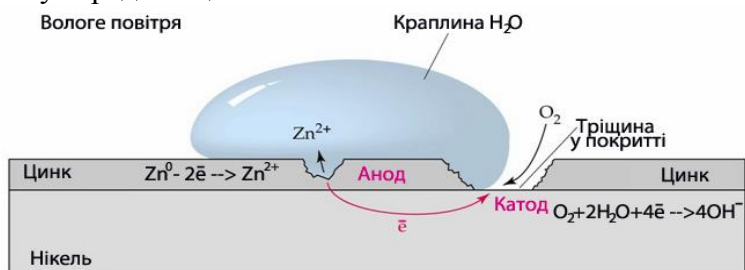
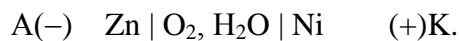
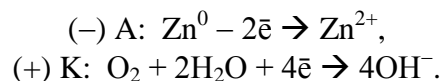


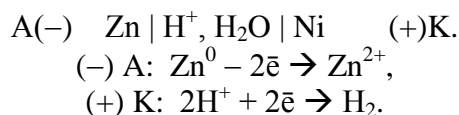
Рисунок 12.12 – Корозійні процеси при нещільному контакті цинкової та нікелевої пластин



Анод окиснюється, а на катоді спостерігається киснева деполяризація – це описується електронними рівняннями анодного і катодного процесів:



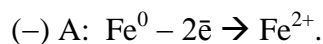
б) У кислому середовищі корозія проходить з водневою деполяризацією, тому цинк піддається анодному окисненню, а на нікелевому катоді відновлюються йони Гідрогену і виділяється вільний водень. Схема корозійного гальванічного елемента і електронні рівняння електродних процесів мають вигляд:



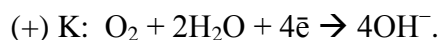
**Приклад 12.2.** На сталевий виріб нанесли краплину води. Чим пояснити, що після її висихання виникає пляма іржі?

**Розв'язок.** В даному випадку утворюється корозійна гальванопара нерівномірної аерації, що сприяє прискоренню корозійних процесів. При цьому ділянка поверхні металу під краплиною, куди доступ кисню дуже обмежений, є анодом – там проходить окиснення

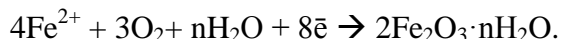




Електрони прямують до ділянок Fe, які знаходяться на периферії краплини, куди кисень поступає без перешкод – це катодні ділянки, там проходить відновлення:



Туди ж від анода дифундують і катіони  $\text{Fe}^{2+}$ , які беруть участь в утворенні іржі:



## **12.6 ВИСНОВКИ**

Корозія – це самочинний процес руйнування металів внаслідок їх фізико-хімічної взаємодії з оточуючим середовищем. За механізмом перебігу корозія поділяється на хімічну і електрохімічну.

Хімічна корозія проходить у неелектролітах чи в агресивних сухих газах при високій температурі та характеризується, по-перше, безпосереднім передаванням електронів від металу до окисника, що міститься у зовнішньому середовищі, та, по-друге, відсутністю електричного струму. Швидкість хімічної корозії залежить як від активності самого металу, так і від активності окисника, а також від температури і природи продуктів корозії, що утворюються на поверхні металу і можуть або зберігати метал від подальшого окиснювального руйнування, або, навпаки, сприяти посиленню корозії.

Головною відмінністю електрохімічної корозії є просторове розділення анодного і катодного процесів і перенесення електронів, тобто виникнення електричного струму. Отже, утворюється корозійний гальванічний елемент, в якому функція анода належить активнішому металу (або ділянці з меншим значенням електродного потенціалу), а катода – менш активному металу з більшим значенням електродного потенціалу. Саме на катодних ділянках відбувається відновлення окисника з оточуючого середовища.

Найчастіше корозія проходить або з кисневою деполяризацією, при якій на катоді поглинається і відновлюється кисень, або з водневою деполяризацією, коли у кислому середовищі на катоді відновлюються йони Гідрогену і виділяється вільний водень.

Захист металів від корозії полягає у комплексі заходів, спрямованих на збереження металів від руйнування і подовження терміну їх безпечної експлуатації. Заходи боротьби з корозією поділяються на такі напрямки: методи дії на метал, методи дії на корозійне середовище та електрохімічні методи.

## **12.7 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ»**

### **12.7.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ**

*Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний*

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	<p>Виберіть причину підвищеної схильності більшості металів до корозії.</p> <p>а) корозія належить до самочинних процесів, для яких змінення енергії Гіббса <math>\Delta G &lt; 0</math>;</p> <p>б) взаємодія металів з навколишнім середовищем;</p> <p>в) атоми металів, прагнуть перейти у термодинамічно стійкий стан шляхом набуття ними стабільної електронної конфігурації;</p> <p>г) корозія відноситься до гетерогенних окисно-відновних процесів, які складаються з сукупності хімічної взаємодії і електрохімічних явищ.</p>	в) атоми металів, прагнуть перейти у термодинамічно стійкий стан шляхом набуття стабільної електронної конфігурації
2.	<p>Вкажіть, в якому випадку мова йде про хімічну корозію.</p> <p>а) корозія обшивки корпусу морського судна;</p> <p>б) корозія залізничних рейок; в) корозія водопровідних труб;</p> <p>г) корозія двигунів внутрішнього згорання.</p>	г) корозія двигунів внутрішнього згорання.
3.	<p>Виберіть метал, який швидше кородує в атмосфері сухого вуглекислого газу при високій температурі.</p> <p>а) Mg; б) Cu; в) Ag; г) Mo.</p>	а) Mg
4.	<p>Виберіть значення енергії Гіббса і ЕРС корозійного гальванічного елемента, які свідчать про можливість перебігу електрохімічної корозії.</p> <p>а) <math>\Delta G &gt; 0</math>, <math>E &lt; 0</math>; б) <math>\Delta G = 0</math>, <math>E &gt; 0</math>; в) <math>\Delta G &lt; 0</math>, <math>E &gt; 0</math>; г) <math>\Delta G = 0</math>, <math>E = 0</math>.</p>	в) $\Delta G < 0$ , $E > 0$
5.	<p>Вкажіть схему процесу, який відбувається на катодних ділянках при атмосферній корозії лудженого (покритого оловом) заліза при порушенні покриття. Стандартні електродні потенціали металів:</p> <p><math>\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}</math>.</p> <p>а) <math>\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0</math>; б) <math>\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^0</math>;</p> <p>в) <math>\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}</math>; г) <math>\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-</math>.</p>	г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$
6.	<p>Вкажіть назву методу захисту металу від корозії шляхом нанесення на його поверхню шару більш активного металу.</p> <p>а) катодне покриття; б) протекторний захист;</p> <p>в) анодне покриття; г) катодний захист.</p>	в) анодне покриття
7.	<p>Вкажіть схему процесу, який відбувається на анодних ділянках при атмосферній корозії лудженого (покритого оловом) заліза при порушенні покриття. Стандартні електродні потенціали металів: <math>\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}</math>.</p> <p>а) <math>\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}</math>; б) <math>\text{Sn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}</math>;</p> <p>в) <math>4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math>; г) <math>2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+</math>.</p>	а) $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
8.	<p>Вкажіть схему процесу, який відбувається на катодних ділянках при атмосферній корозії лудженої (покритої оловом) міді при порушенні покриття. Стандартні електродні потенціали металів:</p> <p><math>\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}</math>; <math>\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}</math>.</p> <p>а) <math>\text{Cu}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}</math>; б) <math>\text{Sn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}</math>;</p> <p>в) <math>\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-</math>; г) <math>\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}</math>.</p>	б) $\text{Sn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

9.	<p>Вкажіть схему процесу, який відбувається на катодних ділянках при атмосферній корозії нікельованого заліза при порушенні покриття.</p> <p>а) <math>O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-</math>; <math>\varepsilon^0 = +0,401B</math>;  б) <math>Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ni^0</math>; <math>\varepsilon^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25B</math>;  в) <math>O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O</math>; <math>\varepsilon^0 = +1,23B</math>;  г) <math>Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe^0</math>; <math>\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44B</math>.</p>	<p>а) <math>O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-</math>; <math>\varepsilon^0 = +0,401B</math></p>
10.	<p>Вкажіть схему процесу, який відбувається на катодних ділянках при корозії у кислому середовищі нікельованого заліза при порушенні покриття. Стандартні електродні потенціали металів:</p> <p><math>\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44B</math>; <math>\varepsilon^0_{2H^+/H_2} = 0,00B</math>; <math>\varepsilon^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25B</math>.</p> <p>а) <math>Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}</math>;  б) <math>Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ni^0</math>;  в) <math>Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe^0</math>;  г) <math>2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0</math>.</p>	<p>г) <math>2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0</math></p>
11.	<p>Виберіть вид покриття, яке буде захищати залізо від корозії не тільки механічно, але й електрохімічно, навіть при пошкодженні самого покриття. Стандартний електродний потенціал: <math>\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44B</math>.</p> <p>а) оцинковане залізо, <math>\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76B</math>;  б) лужене залізо, <math>\varepsilon^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0,14B</math>;  в) нікельоване залізо, <math>\varepsilon^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25B</math>;  г) залізо, покрите свинцевою оболонкою, <math>\varepsilon^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13B</math>.</p>	<p>а) оцинковане залізо, <math>\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76B</math>;</p>
12.	<p>Вкажіть назву корозійного процесу, під час якого відбувається відновлення <math>O_2</math> на катодних ділянках у корозійному гальванічному елементі.</p> <p>а) корозія з водневою деполяризацією;  б) киснева корозія;  в) корозія з кисневою деполяризацією;  г) фреттинг-корозія.</p>	<p>в) корозія з кисневою деполяризацією</p>
13.	<p>Вкажіть назву виду електрохімічної корозії, який перебігу переважає при утворенні іржі всередині водопровідних труб.</p> <p>а) контактна;  б) корозія при нерівномірній аерації;  в) щілиста; г) фреттинг-корозія</p>	<p>г) фреттинг-корозія</p>
14.	<p>Вкажіть причину значно більшої швидкості корозії внутрішньої частини залізного гвіздка, вбитого у вологу деревину.</p> <p>а) зовнішня частина гвіздка омивається атмосферними осадками, тому менше піддається корозії;  б) відбувається корозія з кисневою деполяризацією при нерівномірній аерації, коли на зовнішній частині гвіздка відновлюється <math>O_2</math> з вологого повітря, завдяки чому внутрішня частина окиснюється і руйнується;  в) внутрішня частина залізного гвіздка енергійно взаємодіє з органічними речовинами, що містять у деревині;  г) на внутрішню частину гвіздка менше діють температурні перепади.</p>	<p>б) відбувається корозія з кисневою деполяризацією при нерівномірній аерації, коли на зовнішній частині гвіздка відновлюється <math>O_2</math> з вологого повітря, завдяки чому внутрішня частина окиснюється і руйнується</p>

15.	<p>Виберіть опис процесу анодування.</p> <p>а) нанесення на метал лакофарбових покриттів;  б) захист металу від корозії за допомогою силікатних емалей;  в) утворення на алюмінії штучних оксидних плівок при електрохімічній обробці поверхні;  г) термічне оксидування.</p>	<p>в) утворення на алюмінії штучних оксидних плівок при електрохімічній обробці поверхні</p>
16.	<p>Вкажіть причину використання фосфатної плівки поєднанні з фарбуванням для захисту сталевих виробів від корозії.</p> <p>а) нерозчинні ортофосфати є крихкими і рихлими, тому не забезпечують достатнього захисту від корозії;  б) фосфатні плівки нестійкі при високих температурах;  в) фосфатні плівки можуть з часом розчинятися атмосферною вологою, якщо вона містить агресивні речовини;  г) нерозчинні фосфати покривають вироби рівномірними плівками.</p>	<p>а) нерозчинні фосфати є крихкими і рихлими, тому не забезпечують достатнього захисту від корозії</p>
17.	<p>Виберіть формулу кислоти, яка кислота пасивує залізо за рахунок утворення на його поверхні захисної важкорозчинної сполуки.</p> <p>а) <math>H_3PO_4</math>; б) <math>HCl_{(конц)}</math>; в) <math>CH_3COOH</math>; г) <math>H_2SO_{4(розв)}</math>.</p>	<p>а) <math>H_3PO_4</math></p>
18.	<p>Вкажіть тип покриття, до якого належить тонкий шар свинцю на сталі; нікелю на сталі. Стандартні електродні потенціали металів:</p> <p><math>\mathcal{E}_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B</math>; <math>\mathcal{E}_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13B</math>; <math>\mathcal{E}_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25B</math>.</p> <p>а) обидва покриття – анодні;  б) нікелеве покриття – анодне, а свинцеве – катодне;  в) обидва покриття – катодні;  г) свинцеве покриття – анодне, а нікелеве – катодне.</p>	<p>а) обидва покриття – анодні</p>
19.	<p>Вкажіть, як називається метод захисту металу від корозії шляхом нанесення на його поверхню тонкого шару активнішого металу.</p> <p>а) катодне покриття; б) протекторний захист;  в) анодне покриття; г) катодний захист.</p>	<p>в) анодне покриття</p>
20.	<p>Виберіть метод протекторного захисту від корозії сталевих виробів.</p> <p>а) сполучити виріб з позитивним полюсом джерела постійного струму;  б) покрити поверхню виробу шаром активнішого металу;  в) сполучити виріб з негативним полюсом джерела постійного струму;  г) сполучити виріб з активнішим металом.</p>	<p>г) сполучити виріб з активнішим металом</p>
21.	<p>Вкажіть, у якому випадку для захисту металу від корозії доцільно застосовувати мастіння.</p> <p>а) при необхідності нанесення на метал захисного шару з ізолювальними властивостями;  б) для збереження металевих виробів від механічних пошкоджень;  в) при консервації металевих виробів;  г) якщо всі інші види захисту від корозії виявляються неспроможними.</p>	<p>в) при консервації металевих виробів</p>

22.	Виберіть твердження щодо інгібітору корозії. а) деполаризатор, присутній у корозійному середовищі; б) речовина, що прискорює процес корозії; в) речовина, що помітно сповільнює процес корозії; г) речовина, що абсолютно припиняє процес корозії.	в) речовина, що помітно сповільнює процес корозії
23.	Виріб, виготовлений зі сплаву на основі алюмінію, сполучили з мідною пластиною. Вкажіть, який <del>не</del> тип захисту від корозії було використано. Стандартні електродні потенціали металів: $\varepsilon_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,70\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$ . а) катодний протекторний захист; б) анодний протекторний захист; в) катодний захист зовнішнім струмом; г) анодний захист зовнішнім струмом.	б) анодний протекторний захист
24.	Деталь, яка виготовлена з нержавіючої сталі та перебуває в окиснювальному середовищі, сполучають з позитивним полюсом джерела постійного струму. Вкажіть, який тип захисту від корозії було використано. а) катодний протекторний захист; б) анодний протекторний захист; в) катодний захист зовнішнім струмом; г) анодний захист зовнішнім струмом.	г) анодний захист зовнішнім струмом

### 12.7.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Виберіть випадок хімічної корозії. а) корозія внутрішньої поверхні труби нафтопроводу; б) корозія обшивки морського судна; в) корозія щогли лінії електропередач; г) корозія двигунів внутрішнього згорання.	а) корозія внутрішньої поверхні труби нафтопроводу; г) корозія двигунів внутрішнього згорання.
2.	Виберіть випадок електрохімічної корозії. а) корозія двигунів внутрішнього згорання; б) корозія контейнера для зберігання мазута; в) корозія сталевих бочок для транспортування конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) корозія труб у системі водопостачання.	в) корозія сталевих бочок для транспортування конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) корозія труб у системі водопостачання
3.	Виберіть фактори, які впливають на швидкість корозії. а) природа корозійного середовища; б) температура; в) властивості металу; г) тиск газового середовища.	а) природа корозійного середовища; б) температура; в) властивості металу; г) тиск газового середовища.
4.	Вкажіть, за яким типом корозії за характером пошкодження металу можуть кородувати гребні гвинти морського судна. а) хімічна корозія; б) корозія під напруженням; в) корозійна кавітація; г) електрохімічна корозія.	б) корозія під напруженням; в) корозійна кавітація

5.	Вкажіть, який вид корозії за характером пошкодження металу належить до локальної корозії. а) плямиста; б) селективна; в) нерівномірна; г) пітинг-корозія.	а) плямиста; г) пітинг-корозія
6.	Вкажіть приклади можливого середовища електрохімічної корозії. а) сухий гарячий газ; б) вологий газ; в) розчин електроліту; г) вологий ґрунт.	б) вологий газ; в) розчин електроліту; г) вологий ґрунт
7.	Виберіть характеристики, які показують можливість самочинного перебігу корозійного процесу. а) $\Delta G > 0$ ; б) $\Delta G < 0$ ; в) $E > 0$ ; г) $E < 0$ .	б) $\Delta G < 0$ ; в) $E > 0$
8.	Виберіть метал, який можна використати як катодне покриття заліза, виходячи із значень стандартних електродних потенціалів. $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^0 = -0,91\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^0 = -1,60\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25\text{В}$ . а) Zn; б) Ni; в) Ti; г) Pb.	б) Ni; г) Pb
9.	Виберіть метал, який можна використати як анодне покриття заліза, виходячи із значень стандартних електродних потенціалів. $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^0 = -1,60\text{В}$ ; $\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}$ . а) Pb; б) Ti; в) Zn; г) Ni.	б) Ti; в) Zn

### 12.7.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ

I. Встановіть відповідність між поняттям та його визначенням:

Шифр	Поняття	Номер відповіді	Визначення	Правильна відповідь
А	Хімічна корозія	1	Процес, при якому відновлюються йони Гідрогену і виділяється газуватий водень	А – 4
Б	Корозія з водневою деполаризацією	2	Процес, що супроводжується поглинанням і відновленням газуватого кисню	Б – 1
В	Корозія з кисневою деполаризацією	3	Руйнування металів у середовищах з йонною провідністю, при якому відбувається просторове перенесення електронів і виникнення електричного струму	В – 2
Г	Електрохімічна корозія	4	Процес самочинного руйнування металів у атмосфері окиснювальних газів за умов високих температур чи у середовищі рідких неелектролітів	Г – 3

2. Встановіть відповідність між методом захисту від корозії та його застосуванням:

Шифр	Метод захисту від корозії	Номер відповіді	Застосування	Правильна відповідь
А	Катодне покриття	1	Алюмінієвий виріб, сполучений з мідною пластиною	А – 3
Б	Анодний захист зовнішнім струмом	2	Внутрішня поверхня реактору, футерована гумою	Б – 4
В	Органічне покриття	3	Нікельоване залізо	В – 2
Г	Анодний протекторний захист	4	Конструкція під'єднана до позитивного полюсу джерела постійного струму	Г – 1

3. Встановіть відповідність між типом корозії та особливостями руйнування виробів:

Шифр	Тип корозії	Номер відповіді	Особливості руйнування виробів	Правильна відповідь
А	Корозія у неелектролітах	1	Корозія двигунів внутрішнього згоряння, деталей турбін, ракетних двигунів	А – 2
Б	Газова корозія	2	Руйнування внутрішньої поверхні нафтопроводу	Б – 1
В	Корозія з водневою деполяризацією	3	Атмосферна корозія оцинкованого заліза	В – 4
Г	Корозія з кисневою деполяризацією	4	Корозія нікельованої деталі при контакті з кислотою	Г – 3

4. Встановіть відповідність між вибором неорганічного покриття і об'єктом захисту від корозії

Шифр	Вибір неорганічного покриття	Номер відповіді	Об'єкт захисту від корозії	Правильна відповідь
А	Анодування	1	Нанесення оксидних плівок на виріб з алюмінієвих сплавів	А – 1
Б	Нанесення неорганічних емалей	2	Громіздки металеві споруди і підземні комунікації	Б – 3
В	Воронування	3	Обладнання у фармацевтичній та харчовій галузях промисловості	В – 4
Г	Використання бетонних покривів	4	Нанесення оксидних плівок на виріб із сталі	Г – 2



5. Встановіть відповідність між видом електрохімічної корозії і особливостями корозійного процесу.

Шифр	Вид електрохімічної корозії	Номер відповіді	Особливості корозійного процесу	Правильна відповідь
А	Корозія у ґрунті	1	Руйнування металу при неоднаковому доступі вологого повітря до різних ділянок поверхні	А – 2
Б	Контактна корозія	2	Руйнування металу при контакті з вологою ґрунту, яка містить розчинений кисень та інші сполуки	Б – 4
В	Корозія при нерівномірній аерації	3	Руйнування металу у вологому повітрі при звичайних температурах	В – 1
Г	Атмосферна корозія	4	Руйнування контактуючих металів, які мають різні електродні потенціали	Г – 3

6. Встановіть відповідність між видом електрохімічної корозії і особливостями корозійного процесу.

Шифр	Вид електрохімічної корозії	Номер відповіді	Особливості корозійного процесу	Правильна відповідь
А	Біокорозія	1	Руйнування металу під впливом продуктів життєдіяльності мікроорганізмів	А – 1
Б	Фретинг-корозія	2	Руйнування металу, зумовлене ударною дією корозійного середовища	Б – 3
В	Корозія під напруженням	3	Руйнування металу внаслідок тертя корозійного середовища по металу	В – 4
Г	Корозійна кавітація	4	Руйнування металу при одночасній дії корозійного середовища і механічного навантаження	Г – 2

7. Встановіть відповідність між методом захисту від корозії та його ознаками.

Шифр	Метод захисту від корозії	Номер відповіді	Ознака методу	Правильна відповідь
А	Усунення деполяризатору з кислого корозійного середовища	1	Обробка середовища паром чи продування через нього інертних газів	А – 3
Б	Послаблення корозії з кисневою деполяризацією	2	Обробка розчином, що містить аніони-окисники ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )	Б – 1
В	Нанесення оксидних плівок на поверхню металу	3	Додавання вапна чи каустичної соди	В – 2
Г	Футерування полімерними матеріалами	4	Нанесення на метал захисного шару з ізолювальними і декоративними властивостями	Г – 4

## ТЕМА 13 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

- 1 Початкові відомості про комплексні сполуки
- 2 Координаційна теорія
- 3 Класифікація
  - 3.1 Номенклатура
- 4 Стійкість комплексних сполук
- 5 Ізмерія комплексних сполук
- 6 Хімічний зв'язок у комплексних сполуках
- 7 Утворення та руйнування комплексних сполук
- 8 Приклади розв'язання типових задач
- 9 Висновки
- 10 Тестовий контроль з теми «Комплексні сполуки»

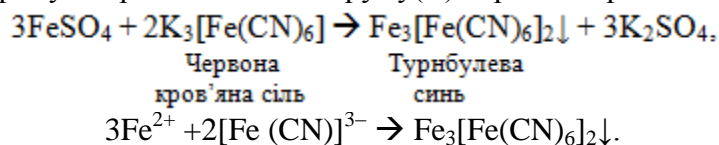
### 13.1 ПОЧАТКОВІ ВІДОМОСТІ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Перші речовини, віднесені до комплексних сполук, застосовувалися берлінськими художниками як фарби – це турнбулева синь і берлінська блакить (рис.13.1).

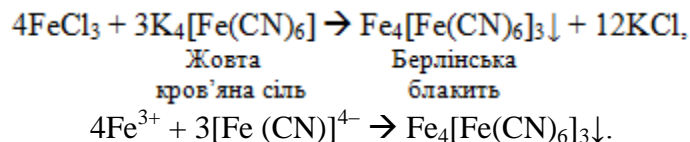


Рисунок 13.1 – Комплексні сполуки: а) турнбулева синь  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ; б) берлінська блакить  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Спочатку турнбулеву синь одержали випадково (а потім і використовували для фарбування тканин) на заводах Турнбуля при дії на солі Феруму(II) червоної кров'яної солі (рис.13.2):



Берлінську блакить отримано теж випадково – берлінським майстром Дисбахом, який виготовляв фарби для художників на основі дуже отруйної жовтої кров'яної солі (рис.13.2):



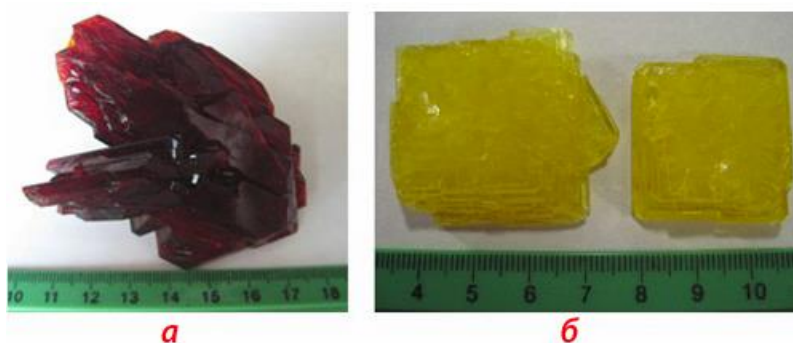
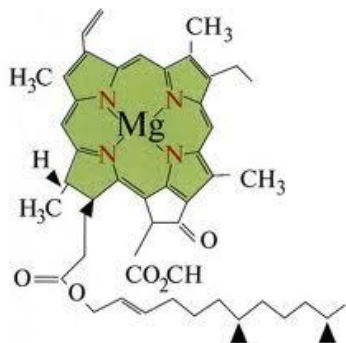


Рисунок 13.2 – Кристали кров'яної солі: а) червоної  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; б) жовтої  $K_4[Fe(CN)_6]$

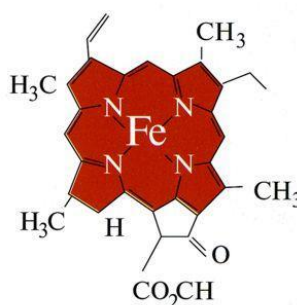
Ці речовини набули важливого значення в аналітичній хімії як якісні реагенти для розпізнавання та ідентифікації сполук, що містять катіони  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ . Пізніше були одержані та застосовані на практиці комплексні сполуки Кобальту (III), які мають однаковий якісний склад, але відрізняються кількісним сполученням компонентів. Ці речовини стали основою кобальтових фарб, кожна з яких має характерне забарвлення:

$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Оранжевий	
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Пурпуровий	
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	Зелено-фіолетовий	
$CoCl_3 \cdot 3NH_3$	$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	Зелено-блакитний	

Комплексні сполуки входять до складу багатьох мінералів (наприклад, кріоліт  $Na_3[AlF_6]$ ), на процесах комплексоутворення базується відділення золота від пустої породи (у вигляді комплексної солі  $Na[Au(CN)_2]$ ), у фотосправі теж використовують комплексні сполуки ( $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ ). Природні металоорганічні речовини гемоглобін і хлорофіл, без яких неможливо уявити життя на Землі, – також комплексні сполуки:



Хлорофіл



Гемоглобін

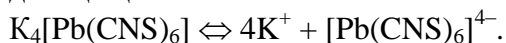
Отже, комплексні сполуки складають найбільш поширену і неоднорідну за складом і будовою групу хімічних речовин, що набули важливого значення у прикладній хімії, хімічній технології та майже в усіх без винятку галузях господарства.

Завдяки безлічі комплексних сполук та різноманітності притаманних для них властивостей, не вдається сформулювати однозначного остаточного визначення, що охоплювало б усі різновиди цього класу речовин. Однак інженер у практичній діяльності найчастіше має справу зі сполуками, для яких справедливою вважається така характеристика:

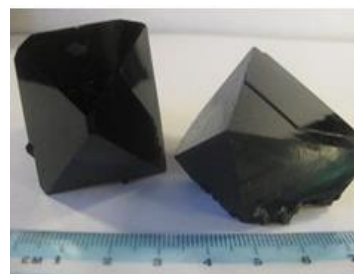
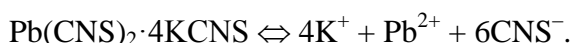
**Комплексними** називаються сполуки, у вузлах кристалічних ґраток яких містяться складні йони, побудовані за рахунок координації певних частинок навколо центрального атома (чи йона) та здатні до самостійного існування після переходу речовини у розчинений або розплавлений стан.

Між комплексними сполуками і деякими звичайними речовинами неможливо провести різких розмежувань. Наприклад, досі не існує однозначної думки щодо галунів (рис.13.3), які інколи відносять до кристалогідратів подвійних солей, а інколи – до комплексних сполук.

Більше того, одна й та ж сама речовина залежно від умов може поводити себе по-різному. Наприклад, у твердому стані сіль загального складу  $Pb(CNS)_2 \cdot 4KCNS$  містить у вузлах кристалічної ґратки складні йони  $[Pb(CNS)_6]^{4-}$ , що не руйнуються і при його розчиненні в органічних розчинниках, в яких відбувається електролітична дисоціація:



Виходячи з цього,  $K_4[Pb(CNS)_6]$  слід було б віднести до комплексних сполук. Але одночасно у водних розчинах ця речовина дуже нестійка і швидко розпадається на більш прості йони, тобто поводить себе як подвійна сіль:



а



б

Рисунок 13.3 – Кристали галунів:  
а) хромово-калієвих  $K_2Cr_2O_7 \cdot 12H_2O$ ;  
б) алюмо-калієвих  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

## 13.2 КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ

Наприкінці XIXст. був накопичений величезний матеріал про властивості комплексних сполук, однак їх будова і склад неможливо пояснити з позицій класичної теорії валентності.

Засновник координаційної теорії А.Вернер (1893 р.) припустив, що на відміну від звичайних речовин у комплексних сполуках елементи виявляють, крім головної валентності, ще й додаткову, побічну. Завдяки дії сил саме побічної валентності відбувається процес комплексоутворення. Проте в побудованому комплексі відмінність між головною та побічною валентностями зникає, тому всі зв'язки стають рівноцінними, їх називають **координаційними**.

Вернер підкреслив, що дія побічної валентності викликає зміцнення зв'язків між атомами. Наприклад, сполука  $PbCl_4$  є надзвичайно нестійкою, а комплексна сполука  $K_2[PbCl_6]$ , що утворилась за рахунок побічної валентності Плюмбуму (+2), – досить міцна. Отже, у

комплексних сполуках спостерігається стабілізація як вищих, так і нижчих валентних форм елемента.

У сучасному вигляді **координаційна теорія** А.Вернера, яка постійно поглиблюється та доповнюється, містить декілька *основних положень*.

**1.** У молекулі комплексної сполуки певний атом (чи йон), який за рахунок головної та побічної валентностей координує навколо себе певну кількість нейтральних молекул чи протилежно заряджених йонів, називається **центральним атомом**, або **комплексоутворювачем** (рис.13.4).

Найчастіше у ролі комплексоутворювача виступають позитивно заряджені йони (рідше – атоми) d- та p-металів, інколи – лужноземельних і навіть лужних металів, а також неметалів (B, Si, P, As). Наприклад, в комплексній сполуці  $K_4[Fe(CN)_6]$  комплексоутворювачем є йон Феруму (II), якій належить до d-металів, а у сполуці  $K[BF_4]$  – атом неметалу Бору.

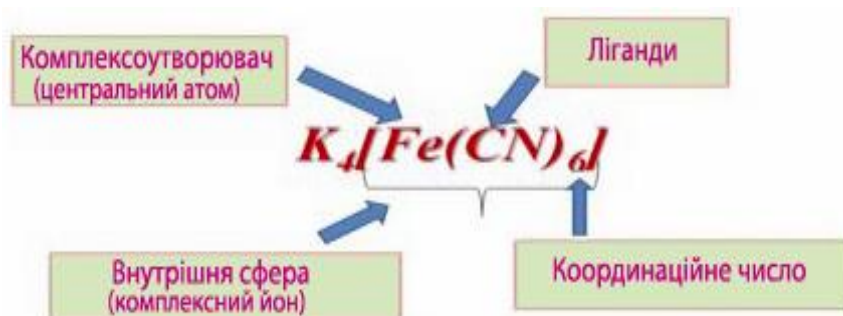


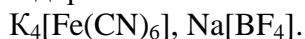
Рисунок 13.4 – Складові частини комплексної сполуки на прикладі  $K_4[Fe(CN)_6]$

**2.** З центральним атомом безпосередньо сполучаються молекули чи йони, які називаються **координованими групами, адендами, або лігандами**.

**3.** Комплексоутворювач разом із лігандами складає **внутрішню сферу** комплексної сполуки (рис.13.5).

Часто внутрішню сферу, яка має позитивний чи негативний заряд, називають **комплексним йоном**, або просто **комплексом**, якщо заряд дорівнює нулю.

Комплексний йон при написанні координаційної формули береться у квадратні дужки, щоб підкреслити монолітність внутрішньої сфери:



**Заряд внутрішньої сфери** визначається алгебраїчною сумою ступеня окиснення комплексоутворювача і сумісних зарядів усіх лігандів, наприклад:

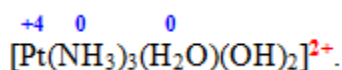
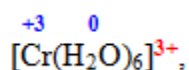
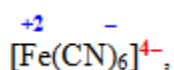


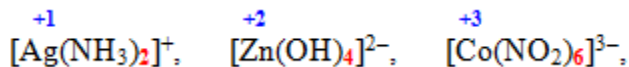
Рисунок 13.5 – Внутрішня сфера комплексної сполуки  $K_4[Fe(CN)_6]$

**4.** Якщо ступінь окиснення комплексоутворювача за абсолютною величиною не дорівнює сумі зарядів усіх лігандів, то комплексна сполука містить **зовнішню сферу**, яку записують поза квадратними дужками:  $[Ag(CN)_2]Cl$ ,  $K[Ag(NH_3)_2]$ . Однак існують і нейтральні комплекси, позбавлені зовнішньої сфери, їх іноді називають **комплексними неелектролітами**:



5. Загальна кількість координаційних валентностей, за допомогою яких комплексоутворювач у внутрішній сфері сполучається із лігандами, називається **координаційним числом** (к.ч.).

Відомі координаційні числа від 1 до 9 і 12. Найпоширенішими є комплексні сполуки з координаційними валентностями 2, 4 та 6. Досить часто к.ч. буває вдвічі більшим, ніж ступінь окиснення комплексоутворювача, наприклад:



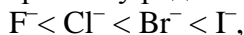
однак ця залежність не є суворою.

У загальному випадку к.ч. може мати змінну величину не тільки для різних комплексоутворювачів, але й для одного і того самого, тому що на кількість координованих лігандів впливають **певні чинники**:

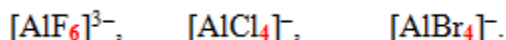
**Заряд ліганду.** Наприклад, координаційне число Нікелю (II) з нейтральними лігандами дорівнює 6, а з негативно зарядженими аніонами  $\text{CN}^-$ , між якими діють значні сили відштовхування, – тільки 4:



**Розміри лігандів.** Комплекси, що містять невеликі за радіусом ліганди, характеризуються більшими величинами координаційних чисел, наприклад, розмір негативно заряджених лігандів зростає у ряді:



тому координаційні числа одного комплексоутворювача з різними галогенід-іонами у якості лігандів різні:



**Природа зовнішньої сфери.** Наприклад, у комплексній сполуці  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  Купрум (II) має к.ч. 4, але якщо змінити йон  $\text{SO}_4^{2-}$  на більш громіздку зовнішню сферу, то координаційне число може збільшитися:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]_3(\text{PO}_4)_2$ .

**Властивості розчинника,** в якому утворюється комплексна сполука. Так, у полярному розчиннику – воді – найлегше виникають комплекси  $[\text{Co}(\text{CNS})_1]^+$  і  $[\text{Co}(\text{CNS})_2]$ , а у малополярному – ацетоні – при тих самих умовах –  $[\text{Co}(\text{CNS})_3]^-$  і  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ .

**Концентрація реагуючих компонентів.** При збільшенні концентрації помітно виявляється тенденція до утворення більш складніших комплексів. Наприклад, у розведених розчинах вдається ідентифікувати існування лише  $[\text{Fe}(\text{CNS})_1]^{2+}$ , у той час як із зростанням концентрацій реагуючих речовин утворюються складніші комплекси: від  $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$  аж до  $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ .

6. Різні ліганди можуть займати біля центрального атома різну кількість координаційних місць.

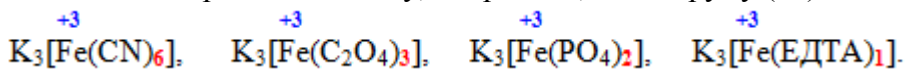
**Кількість місць, що займає навколо комплексоутворювача окрема координувана група, називається координаційною ємністю ліганду.**

Як правило, певний ліганд виявляє постійну координаційну ємність, але для багатозарядних лігандів вона може набувати змінних величин. Наприклад, у сполуці  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Cl}$  аніон



$\text{SO}_4^{2-}$  займає два координаційних місця, а у  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$  – тільки одне, тому і координаційна ємність ліганду  $\text{SO}_4^{2-}$  у цих сполуках дорівнює відповідно 2 і 1.

З цієї причини один і той самий комплексоутворювач з різними лігандами за однакових умов дає комплекси різного вигляду, наприклад, для Феруму (III):

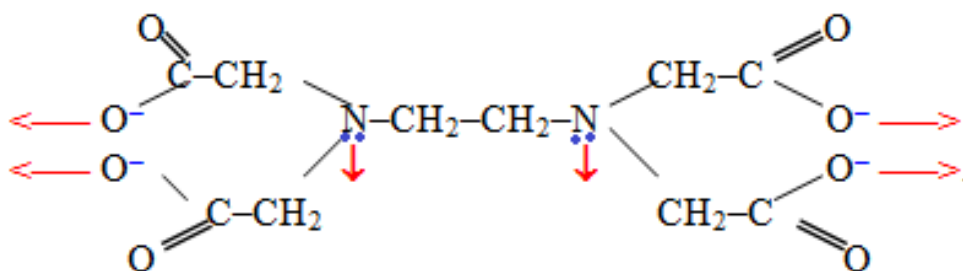


За координаційною ємністю розрізняють такі ліганди:

*Монодентантні*, які займають одне координаційне місце, наприклад, аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$  чи нейтральні молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ .

*Бідентантні*, які займають по два координаційних місця. До них належать деякі органічні сполуки: гідразин  $\text{NH}_2\text{--NH}_2$ , амінооцтова кислота  $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$ , етилендіамін  $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$ , а також йони  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  та інші. Однак необхідно пам'ятати, що ці йони іноді можуть сполучатися з комплексоутворювачем лише одним координаційним зв'язком, як було показано на прикладі сполуки  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$ .

*Полідентантні*, яким притаманна велика координаційна ємність (3–6). Одним із найважливіших полідентантних лігандів є аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти (скорочено позначається ЕДТА), який має координаційну ємність 6:



Етилендіамінтетраацетат (ЕДТА)

У структурній формулі ЕДТА стрілками показані атоми, за рахунок яких утворюється шість зв'язків з комплексоутворювачем.

### 13.3 КЛАСИФІКАЦІЯ

Існує декілька класифікацій комплексних сполук. Залежно від ознаки, яку беруть до уваги, одну і ту саму комплексну сполуку можна віднести одночасно до різних видів.

**1. За належністю до певного класу** неорганічних речовин комплексні сполуки поділяються на такі групи (табл.13.1):

*кислоти*, зовнішньою сферою яких є катіони Гідрогену  $\text{H}^+$ ,

*основи*, зовнішньою сферою яких є гідроксид-аніони  $\text{OH}^-$ ,

*солі*, зовнішньою сферою яких є катіон металу, чи аніон кислотного залишку,

*комплексні неелектроліти*, які не мають зовнішньої сфери.



Таблиця 13.1 – Класи комплексних сполук.

<i>Кислоти</i>	<i>Основи</i>	<i>Солі</i>	<i>Неелектроліти</i>
$\text{H[AuCl}_4\text{]}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$

2. За знаком заряду внутрішньої сфери розрізняють такі комплексні сполуки:

катіонні, які містять позитивно заряджену внутрішню сферу, наприклад:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;

аніонні з негативно зарядженою внутрішньою сферою, наприклад:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ;

нейтральні, які позбавлені зовнішньої сфери:  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ ;

бікомплексні, що складаються з двох комплексних йонів, наприклад:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

3. Залежно від природи лігандів розрізняють:

Аквакомплекси – комплексні йони чи молекули, що як ліганди містять у внутрішній сфері молекули води, наприклад:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . У водних розчинах майже всіх солей йони піддаються гідратації (оточуються полярними молекулами води) та існують у вигляді аквакомплексів. При кристалізації деяких гідратованих солей вода залишається сполученою з центральним атомом, внаслідок чого утворюються кристалогідрати, які теж належать до аквакомплексів (рис.13.6). Тому склад кристалогідратів правильніше записувати за допомогою координаційних формул:

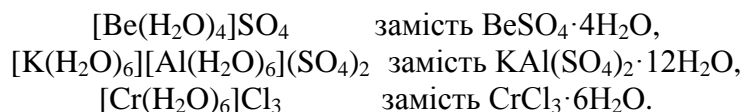
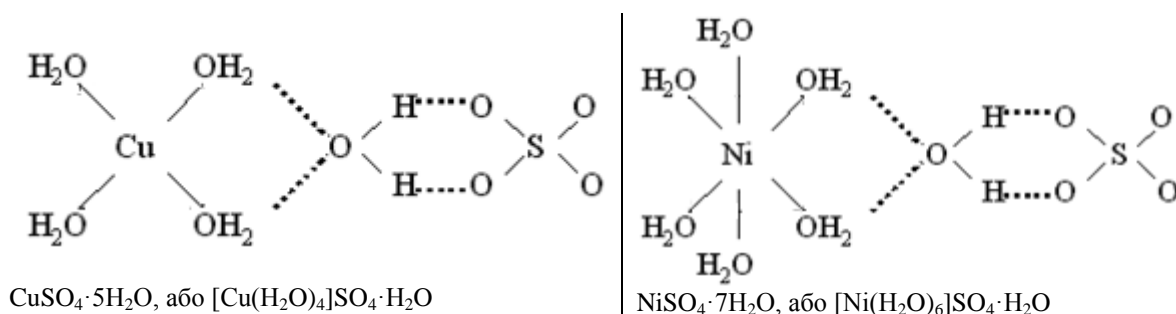
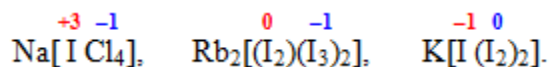


Рисунок 13.6 – Комплексні кристалогідрати а) мідний купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; б) залізний купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; в) сіль Мора  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

У деяких кристалогідратах частина молекул води входить до складу внутрішньої сфери, а решта міститься у зовнішній. Так, внутрішні сфери комплексних сполук  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  являють собою аквакомплексні йони – відповідно катіон тетрааквакупруму(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  і катіон гексаакванікелю(II)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Ще одна молекула води знаходиться у зовнішній сфері, вона сполучає катіони і аніони за допомогою водневих зв'язків (у структурних формулах водневі зв'язки показані пунктирними лініями):



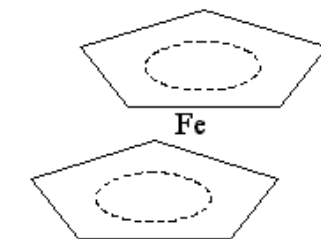
*аміакати*, в яких лігандами є молекули амоніаку  $\text{NH}_3$ , наприклад:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ;  
*карбоніли*, що мають за ліганди молекули карбон(II) оксиду. Практично всі карбонільні комплекси належать до комплексних неелектролітів, оскільки роль комплексоутворювача в них відіграють атоми металів, що знаходяться у нульовому ступені окиснення, а лігандів – нейтральні молекули  $\text{CO}$ , наприклад  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ;  
*гідроксокомплекси*, до складу внутрішньої сфери яких входять гідроксильні йони  $\text{OH}^-$  наприклад:  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ;  
*ацидокомплекси*, в яких лігандами є аніони різних кислот, у тому числі оксалатні ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), галогенідні ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), ціанідні ( $\text{CN}^-$ ), сульфатні ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), тиосульфатні ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), нітратні ( $\text{NO}_3^-$ ), нітритні ( $\text{NO}_2^-$ ) тощо;  
*аніонгалогенати* – комплекси, в яких і комплексоутворювач, і ліганди є атомами галогенів. Як ліганди атоми галогенів мають ступінь окиснення  $-1$ , а як комплексоутворювачі – можуть перебувати у додатному, від’ємному чи нульовому ступеню окиснення, наприклад:



*змішані комплекси*, у внутрішній сфері яких містяться ліганди різної природи, наприклад:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ ;

*$\pi$ -комплекси*, в яких лігандами є ненасичені органічні сполуки типу етилену, циклопентадієну, бензену.

Найвідомішим є *фероцен* – біс(циклопентадієніл)ферум(II) складу  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ . За структурою комплекс нагадує сендвіч, в якому комплексоутворювач –  $\text{Fe}(\text{II})$  знаходиться між двома циклопентадієнільними аніонами на однаковій відстані від всіх атомів Карбону:



Фероцен

У фероцені здійснюється донорно-акцепторний зв’язок за рахунок вакантних орбіталей  $sp^3d^2$ -гібризованого атома Феруму і шести р-електронних пар, які надаються атомами

Карбону двох циклопентадієнільних аніонів – по три р-електронні пари від кожного аніона.

Отже, характерною ознакою комплексів є те, що в утворенні зв’язку між комплексоутворювачем і лігандами одночасно беруть участь р-електрони усього ліганду в цілому, а не окремого атома.

**4. За кількістю ядер** комплекси бувають:

*моноядерні*, в яких міститься тільки один комплексоутворювач:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;

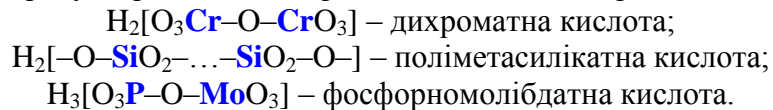
*поліядерні*, в яких є два чи більше комплексоутворювачів. Поліядерні комплекси у свою чергу поділяються на такі групи:

*кластери*, в яких центральні атоми-ядра сполучені між собою безпосередньо:  $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ;

місткові, в яких ядра сполучаються через місткові групи – частинки з неподіленими електронними парами:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_2^-$ ,  $NH_2^-$  та інші. Прикладом двоядерного комплексу може бути сполука

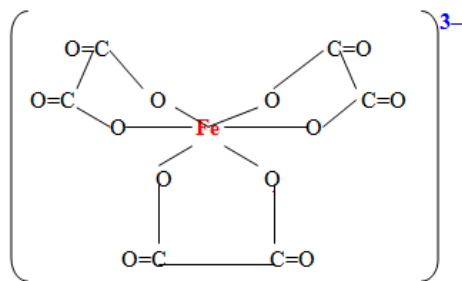
$[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]Cl_5$ , в якій два комплексоутворювачі ( $Cr^{3+}$ ) сполучаються через місткову зв'язувальну групу OH. Поліядерні комплекси, в яких містки утворені гідроксильними групами, називаються *оловими*. За структурою місткова гідроксильна група відрізняється від лігандного гідроксилу в одноядерних комплексах. В олових комплексах координаційне число Оксигену в OH-групі дорівнює 3, оскільки атом O одночасно зв'язаний з двома комплексоутворювачами і одним атомом Гідрогену;

*ізо- і гетерокислоти* – поліядерні комплекси, що можуть містити декілька місткових груп. В ізополікислотах ядра утворені атомами одного елемента, а в гетерокислотах містковий атом Оксигену сполучає ядра, утворені атомами різних елементів, наприклад:

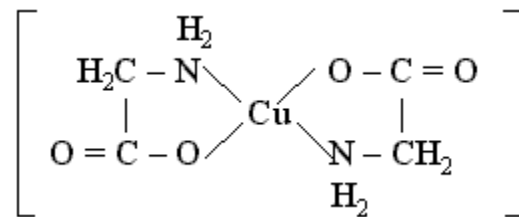


Схильність до утворення полікислот виявляють деякі неметали (B, P, As, Si), а також d-метали V і VI груп періодичної системи.

**5. За відсутністю або наявністю замкнутих структур** комплексні сполуки поділяють на *прості* та *циклічні*. У простих комплексах ліганди займають одне координаційне місце, а полідентантні ліганди, сполучені декількома зв'язками з одним і тим самим комплексоутворювачем, дають *циклічні* комплекси, або *хелати*, внутрішня сфера яких складається з замкнутих груп, сполучених з комплексоутворювачем. До хелатів належить вже розглянутий полідентантний комплекс ЕДТА. Іншими прикладами хелатів можуть бути оксалатний комплекс Феруму(III)  $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$  чи комплекс Купруму(II) з гліцинат-аніоном (кислотним залишком амінооцтової кислоти  $NH_2CH_2COOH$ ):



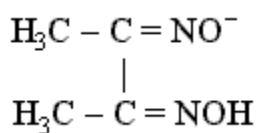
Триоксалатоферат(III)-аніон



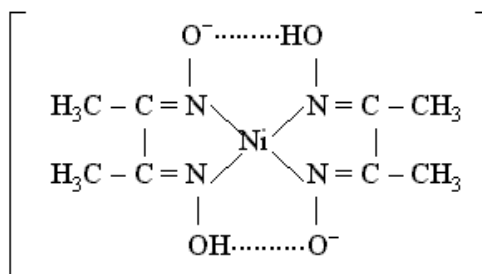
Купрум(II) дигліцинат

Гліцинат-аніон  $NH_2CH_2COO^-$  належить до категорії *бідентантних* лігандів, що утворюють два хімічних зв'язки з комплексоутворювачем – через атом Оксигену карбоксильної групи ( $COOH$ ) і через атом Нітрогену аміногрупи ( $NH_2$ ). Внутрішня сфера гліцинатного комплексу містить два замкнуті п'ятичленні цикли, завдяки чому сполука має надзвичайну стійкість.

Важливе значення в аналітичній хімії має ще один хелатний комплекс, який одержують внаслідок якісної реакції на катіони  $Ni^{2+}$  при взаємодії солей Нікелю(II) з диметилгліоксимом з утворенням малорозчинної комплексної сполуки яскраво-червоного кольору – так звана реакція Чугасва (рис.13.7):



Диметилглюксимат-аніон (ліганд)



Біс(диметилглюксимато)нікель (II)

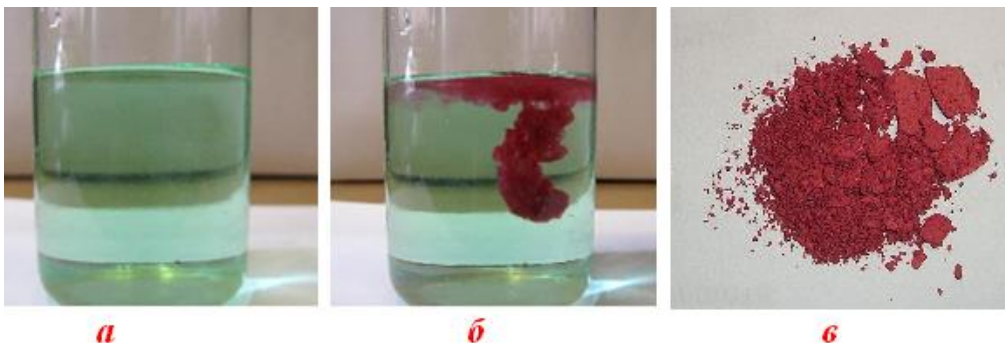


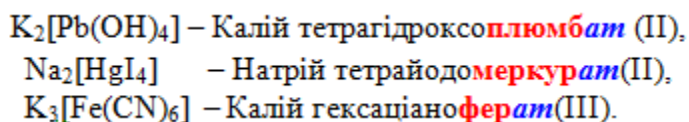
Рисунок 13.7 – Реакція Чугаєва: а) розчин вихідної солі, що містить катіони  $\text{Ni}^{2+}$ ; б) додавання якісного реагенту диметилглюксиму; в) осад біс(диметилглюксимато)нікелю (II)

В хелатному комплексі завдяки наявності внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між лігандами (показані пунктиром) утворюються два додаткові цикли, що помітно стабілізує комплекс.

### 13.4 НОМЕНКЛАТУРА

Згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC назви комплексних сполук утворюються відповідно до певних правил. Згідно з сучасною українською хімічною орфографією в назвах складних сполук спочатку подається назва катіона, а потім – аніона.

**1. Порядок переліку йонів.** У назві *аніонної* комплексної сполуки після назви катіона у називному відмінку окремим словом подається перелік лігандів і зазначається корінь латинської назви комплексоутворювача з додаванням закінчення **-ат** та його ступеня окиснення (римською цифрою у дужках), наприклад:



При називанні *катіонної* комплексної сполуки спочатку окремим словом перелічують ліганди, додаючи назву комплексоутворювача у називному відмінку та його ступінь окиснення, далі окремо наводять назву аніона, наприклад:

$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  – тетраква**п**люмбум (II) нітрат,  
 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  – тетраамін**м**еркурій (II) хлорид,  
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$  – гексаква**ф**ерум (III) сульфат.

У назві *нейтрального* комплексу, яка записується одним словом, після переліку лігандів подають назву комплексоутворювача у називному відмінку та його ступінь окиснення:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  – трихлоротриамін**к**обальт (III),  
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – пентакарбоніл**ф**ерум (0),  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – дихлородіамін**п**латина (II).

**2. Перелік лігандів та їх назви.** Ліганди у комплексі перелічують без розділення їх дефісом один від одного у такій послідовності: аніонні, нейтральні, катіонні.

При називанні **аніонних лігандів** дотримуються такого порядку: *гідридо*  $\text{H}^-$ , *оксо*  $\text{O}^{2-}$ , *гідроксо*,  $\text{OH}^-$ , потім згідно з алфавітом (не ураховуючи множувальних префіксів «ди», «три», «тетра» тощо) – прості ліганди з додаванням закінчення **-о** (*бромо*  $\text{Br}^-$ , *йодо*  $\text{I}^-$ , *хлоро*  $\text{Cl}^-$ ), поліатомні аніони (*нітрато*  $\text{NO}_3^-$ , *нітрито*  $\text{NO}_2^-$ , *оксалато*  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , *сульфато*  $\text{SO}_4^{2-}$ , *тіосульфато*  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , *фосфато*  $\text{PO}_4^{3-}$ , *ціано*  $\text{CN}^-$ ), органічні аніони (*аміноацетато*  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ , *етилендіамінтетраацетато* ЕДТА, *етиледіамін* Еп).

Назви аніонних лігандів утворюються додаванням до назв аніонів закінчення «О». Якщо назва аніона закінчується на «-ід», «-ид», «-ат», «-іт», «-ит», то після додавання закінчення «-о» утворюється відповідно «-ідо», «-идо», «-ато», «-іто», «-ито». Назви лігандів перелічують в алфавітному порядку.

**Нейтральні ліганди** називають так: *аква*  $\text{H}_2\text{O}$ , *амін*  $\text{NH}_3$ , *карбоніл*  $\text{CO}$ , *нітро*  $\text{NO}_2$ . Щодо **катіонних лігандів**, то для них застосовують такі назви:  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  – *гідразиній*,  $\text{NO}_2^+$  – *нітроїлій*,  $\text{NO}^+$  – *нітрозилій*,  $\text{H}^+$  – *гідро*.

У прикладах, що наводяться нижче, аніонні ліганди виділені синім курсивом, а нейтральні – зеленим:

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]$  – Калій дині**т**ритотетра**х**лороплатинат (IV)  
 $\text{K}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$  – Калій ди**о**ксотетра**х**лороуранат (VI),  
 $[\text{PtClEп}_4]\text{SO}_4$  – **х**лоротетра**е**тилендіамінплатини (IV) сульфат,  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$  – **б**ромо**а**кватетраамін**к**обальт (III) нітрат,  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гекса**м**ін**к**обальт (III) гекса**ці**ано**ф**ерат (III),  
 $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$  – **н**она**к**ванеодим (III) бромат.

**3. Префікси для позначення кількості лігандів.** Для лігандів з простою назвою використовують префікси, що походять від грецьких числівників: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-* тощо.

Наприклад:

$\text{K}_2[\text{ReH}_9]$  – Калій **н**она**г**ідридоренат (VII),  
 $\text{K}_4[\text{SnF}_8]$  – Калій **о**кта**ф**торостанат (IV),  
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{SO}_4$  – гідроксо**п**ента**к**ваалюміній сульфат.

Якщо ліганд має складну назву, яка вже містить такі числівники, то використовують додаткові префікси *біс*, *трис*, *тетрис*. Наприклад:

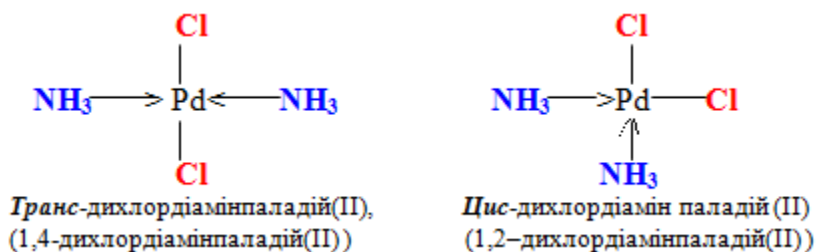
$[\text{Fe}(\text{Eп})_3]\text{Cl}$  – **т**рис(етилен**д**іамін)ферум (III) хлорид.



4. **Назви місткових груп.** Групи, що з'єднують два центри координації, позначають грецькою буквою  $\mu$  (мю):

$K_4[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]$  – Калій ди- $\mu$ -гідроксотетраоксалатодихромат (III).

5. **Геометричні ізомери.** Цю групу комплексних сполук називають, використовуючи цифри або додаючи префікс *цис* (у випадку сусідніх положень однакових лігандів) чи *транс*, якщо однакові ліганди розміщуються з протилежних боків відносно комплексоутворювача:



### 13.5 ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

У хімії комплексних сполук поширене явище *ізомерії*, при якому речовини одного складу мають різну молекулярну будову і різні властивості. Розрізняють декілька видів ізомерії.

1. **Просторова, або геометрична ізомерія**, що спостерігається лише у тому випадку, коли комплексний йон містить неоднорідні ліганди, які можуть займати різні положення навколо комплексоутворювача. У *цис*-ізомерах однакові ліганди розміщуються один біля одного, а в *транс*-ізомерах – один напроти одного.

*Цис-транс*-ізомерія характерна для октаедричних та квадратних комплексів (рис.13.8 і рис.13.9). Кількість ізомерів, що розрізняються розміщенням лігандів, залежить від будови комплексу і кількості неоднакових лігандів. Наприклад, існує два просторових ізомери  $[PtCl_2(NH_3)_2]$  з різними властивостями: *цис*-ізомер утворює оранжеві кристали, достатньо розчинні у воді, а *транс*-ізомер – жовті малорозчинні кристали. Крім того вони відрізняються і способами добування і деякими іншими властивостями.

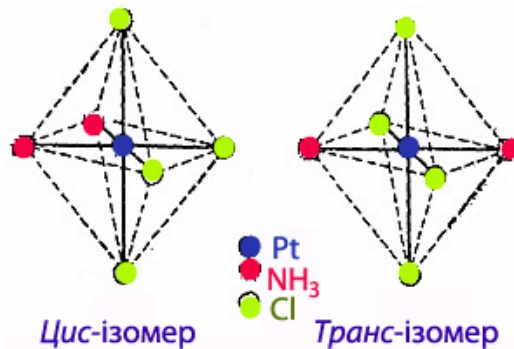


Рисунок 13.8 – Геометричні ізомери комплексу  $[PtCl_4(NH_3)_2]$ , що має октаедричну будову



Рисунок 13.8 – Геометричні ізомери комплексу  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ , що має квадратну будову

Одночасно слід розуміти, що *цис-транс*-ізомерія неможлива для тетраедричних структур, а також для сполук з координаційними числами 2 і 3, оскільки в таких випадках при будь-якому просторовому розміщенні двох однакових лігандів навколо комплексоутворювача вони завжди будуть займати сусідні положення (рис.13.10).

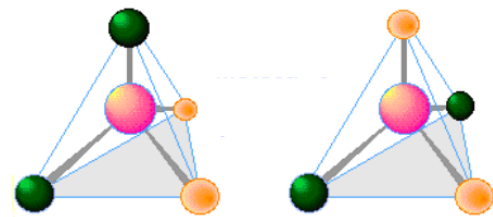
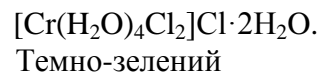
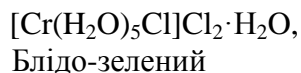
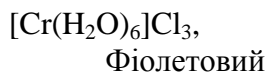


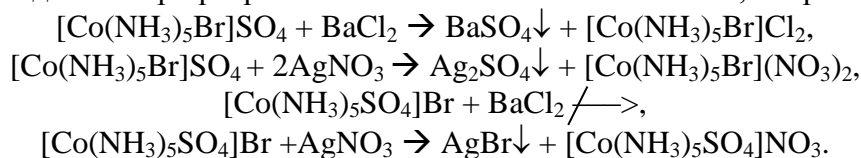
Рисунок 13.10 – тетраедрична будова комплексів

**2. Сольватна ізомерія** зумовлюється неоднаковим розподілом молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Якщо розчинником є вода, сольватну ізомерію називають *гідратною*. Наприклад, комплексна сполука загального складу  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  має такі ізомери:

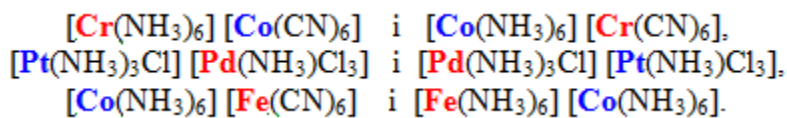


Оскільки ці комплекси відрізняються за структурою, їм притаманні різні властивості: спектри поглинання, забарвлення кристалів, кількість хлору, що осаджується із їх розчинів.

**3. Йонізаційна ізомерія** зумовлюється різним розподілом аніонів між внутрішньою та зовнішньою сферами. Так, комплексна сполука загального складу  $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  має два йонізаційних ізомери:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  червоно-фіолетового кольору і  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  червоного кольору. Для обох сполук координаційні ємності лігандів  $\text{Br}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  однакові і дорівнюють 1. Обидва ізомери розрізняються за своїми властивостями, наприклад:

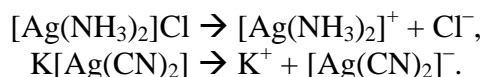


**Координаційна ізомерія**, яка виявляється тільки у багатоядерних комплексах, коли різні комплексоутворювачі обмінюються своїми лігандами без зміни загального складу:



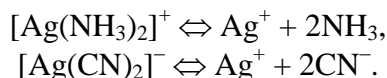
### 13.6 СТИЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Розчинні аніонні та катіонні комплексні сполуки у розведених водних розчинах поведуть себе як сильні електроліти і піддаються електролітичній дисоціації, при якій внутрішня та зовнішня сфери існують у вигляді самостійних йонів. Такий процес називається *первинною дисоціацією*, яка у більшості випадків проходить повністю. При цьому комплексний йон, що утворюється, поводить себе як єдине ціле. Наприклад:





Поряд з первинною дисоціацією дуже незначною мірою відбувається *вторинна дисоціація* – розкладання внутрішньої сфери комплексу на складові частинки:



Оскільки комплексний йон виявляє себе як надзвичайно слабкий електроліт, вторинна дисоціація підлягає закону діючих мас. Тому можна записати вираз константи рівноваги, яка для комплексних йонів називається *константою нестійкості*:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 10^{-22}.$$

У виразі констант нестійкості одні квадратні дужки (які для наочності відмічені синім) позначають молярну концентрацію частинки, а інші (червоні) – комплексний йон. Константа нестійкості є мірою міцності внутрішньої сфери: *чим меншу величину має  $K_{\text{нест}}$ , тим міцніший комплекс*. Отже, з двох наведених вище прикладів більшу стійкість виявляє другий комплекс ( $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ), тому що саме йому відповідає менше значення константи нестійкості. Іноді замість константи нестійкості використовують обернену їй величину – *константу стійкості*:

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7,$$

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2} = 10^{22}.$$

Більшому значенню константи стійкості відповідає більша концентрація комплексоутворювача у розчині під час стану рівноваги.

Детальніше вивчення комплексних сполук довело, що цей процес відбувається ступінчасто. Наприклад, від комплексного йона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  відщеплюється спочатку одна молекула амоніаку:



Рівновага першого ступеня характеризується константою нестійкості

$$K_{\text{нест } 1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6 \cdot 10^{-4}.$$

Потім відривається друга молекула аміаку:



чому відповідає константа нестійкості другого ступеня:

$$K_{\text{нест II}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Добуток констант нестійкості за першим та другим ступенями дає загальну константу нестійкості комплексу в цілому:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = K_{\text{нест I}} \cdot K_{\text{нест II}} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-8}.$$

Деякі комплексні сполуки мають дуже нестійку внутрішню сферу і досить великі значення констант нестійкості ( $K_{\text{нест}} > 10^{-1}$ ). До таких сполук, у першу чергу, належать подвійні солі, які у твердому стані та у висококонцентрованих розчинах мають координаційну структуру, а у розведених розчинах значною мірою розпадаються на йони, наприклад:



Величини констант нестійкості комплексів наводяться у спеціальних довідниках (табл.13.2).

Таблиця 13.2 – Константи нестійкості деяких комплексних йонів

Комплексний йон	Рівняння вторинної дисоціації	Константа нестійкості
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$[\text{AlF}_6]^{3-} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$2 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$6 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$6 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$[\text{AgCl}_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$[\text{SnCl}_6]^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
$[\text{PbI}_3]^-$	$[\text{PbI}_3]^- \leftrightarrow \text{PbI}_2 + \text{I}^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$

### 13.7 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

Для пояснення природи хімічного зв'язку в комплексних сполуках існує декілька сучасних теорій, які не містять протилежних тверджень, однак доповнюють одна одну, трактуючи одні й ті самі питання з різних точок зору. Всі вони, як правило, приводять до ідентичних результатів.

**1. Електростатична модель** Косселя і Магнуса, яка розглядає хімічний зв'язок у комплексних сполуках, виходячи із закону Кулона. При цьому припускається, що всі частинки у комплексному йоні є недеформованими кульками з певними зарядами і радіусами. Стійкий комплекс утворюється, коли сили притягання лігандів до комплексоутворювача зрівноважують сили відштовхування між лігандами. При збільшенні кількості лігандів сили відштовхування між ними починають переважати, і комплекс втрачає свою стійкість.

Електростатична теорія дозволяє оцінити стійкість комплексів та передбачити координаційні числа комплексоутворювачів і просторове розміщення лігандів. На основі кулонівської взаємодії заряджених частинок з урахуванням принципу найменшої енергії системи вдалося обчислити оптимальні значення координаційних чисел: вони дорівнюють 1 або 2, якщо ступінь окиснення центрального атома складає +1; 2 або 4, якщо ступінь окиснення +2; 4, 5 або 6 при ступені окиснення +3. Крім того, було показано, що просторова будова комплексу залежить від величини координаційного числа.

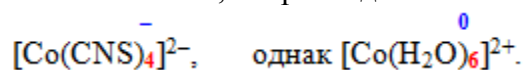
Відповідно до закону Кулона міцність комплексу зростає із збільшенням заряду комплексоутворювача і зменшенням радіусів лігандів. Наприклад, для галогенідних комплексів Алюмінію (+3) стійкість зменшується у напрямку від  $[\text{AlF}_4]^-$  до  $[\text{AlI}_4]^-$ , оскільки у цьому ряді закономірно збільшується радіус лігандів ( $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ).

Встановлено, що стійкість комплексів з однаковими лігандами тим більша, чим вищий ступінь окиснення виявляє комплексоутворювач, як це впливає із порівняння констант нестійкості аміакатів Купруму (+1) і Купруму (+2) та ціанідних комплексів Феруму (+2) і Феруму (+3):

$$K_{[\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^{-11} \quad ; \quad K_{[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 10^{-12}$$

$$K_{[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}} = 10^{-24} \quad ; \quad K_{[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}} = 10^{-31}$$

Електростатична модель обґрунтувала значення координаційних чисел залежно від природи лігандів. Оскільки сили відштовхування між однойменно зарядженими йонами більші, ніж між нейтральними лігандами, координаційне число у комплексі з нейтральними лігандами завжди вище, ніж у комплексі з аніонними лігандами, наприклад:



Незважаючи на простоту і наочність, електростатична теорія має певні недоліки і не може пояснити деякі факти: існування комплексів з комплексоутворювачем у нульовому ступені окиснення та нейтральними лігандами, наприклад,  $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]^0$ ,  $[\text{Ca}^0(\text{NH}_3)_6]^0$  та ін., більшу стійкість комплексів 4d- і 5d-металів порівняно з комплексами 3d-металів, магнітні та оптичні властивості комплексних сполук тощо.

2. **Метод валентних зв'язків**, запропонований Полінгом і Слейтером (1934р.), у застосуванні до комплексних сполук базується на декількох основних положеннях.

Між комплексоутворювачем і лігандом у комплексі виникає донорно-акцепторний зв'язок, на утворення якого ліганди (донори) надають свої неподілені електронні пари (рис.13.11), а комплексоутворювач (акцептор) – вакантні орбіталі.

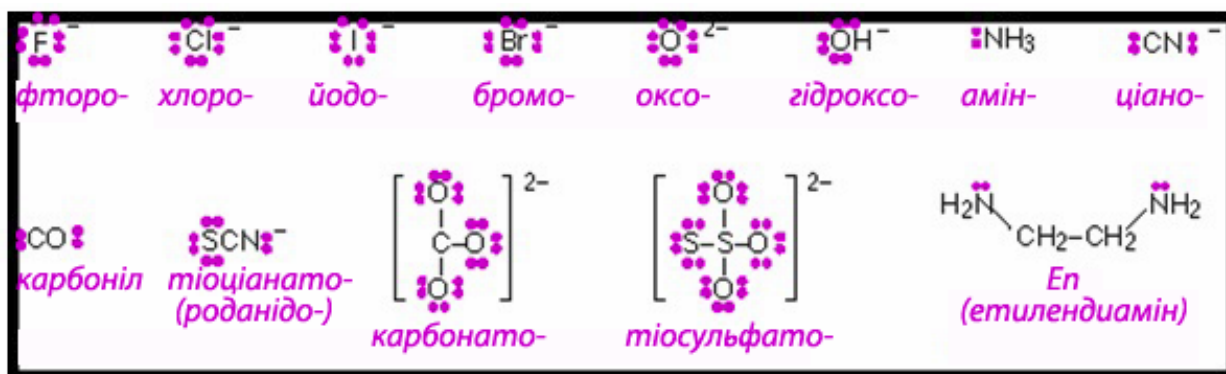
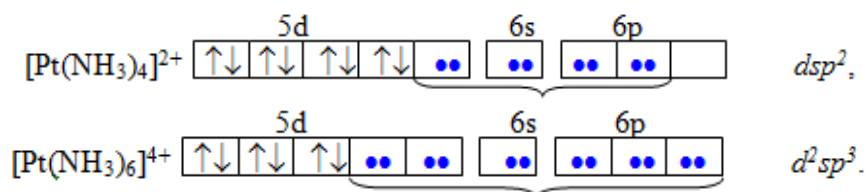


Рисунок 13.11 – Схематичне зображення неподілених електронних пар у деяких лігандах

Міцність зв'язків залежить від величини області перекривання орбіталей: чим вона більша, тим стійкіший комплекс. Наприклад, при утворенні донорно-акцепторного зв'язку в катіоні  $\text{NH}_4^+$   $sp^3$ -гібридизований атом Нітрогену ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ), який витрачає три одноелектронні орбіталі на сполучення з трьома атомами Гідрогену за обмінним механізмом, для утворення четвертого зв'язку надає свою двохелектронну орбіталь (неподілену електронну пару), а йон  $\text{H}^+$  – вакантну орбіталь. Подібно побудований і комплекс  $[\text{BF}_4]^-$ , в якому донором електронної пари є аніон  $\text{F}^-$ , а акцептором – атом Бору з молекули  $\text{BF}_3$  (за рахунок вільної орбіталі на зовнішньому шарі).

Атомні орбіталі комплексоутворювача, що беруть участь в утворенні зв'язків, піддаються гібридизації, тип якої зумовлюється кількістю, природою та електронною структурою лігандів і яка, в свою чергу, зумовлює геометричну будову комплексу.

Якщо в утворенні донорно-акцепторного зв'язку беруть участь  $sp$ -гібридизовані орбіталі, то комплекс має лінійну будову, якщо  $sp^3$ -гібридизовані – тетраедричну, якщо  $dsp^2$  – квадратну, якщо  $dsp^3$  – тригональну біпіраміду, якщо  $d^2sp^3$  – октаедричну. Наприклад, катіони  $\text{Pt}^{2+}$  і  $\text{Pt}^{4+}$  у комплексах  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  і  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$  оточені різною кількістю лігандів і зазнають різної гібридизації, тому і мають різну геометричну будову: квадратну за рахунок  $dsp^2$ -гібридизації в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  і октаедричну за рахунок  $d^2sp^3$ -гібридизації в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ . На схемі електронні пари комплексоутворювачів показані стрілками, а електронні пари лігандів – крапками:



Додаткове зміцнення комплексу забезпечується виникненням поряд із  $\sigma$ -зв'язками і  $\pi$ -зв'язків. Це спостерігається, якщо зайнята електронами орбіталь комплексоутворювача перекривається з вакантною орбіталлю лігандів – так звана  $\pi$ -дативна взаємодія. Перерозподіл електронної

густина внаслідок  $\sigma$ - і  $\pi$ -перекривання має протилежні напрямки: при  $\sigma$ -зв'язку електронна густина переноситься на комплексоутворювач, а при  $\pi$ -зв'язку – на ліганди.

Міцність і властивості комплексів значною мірою залежать від ступеня перекривання орбіталей комплексоутворювача і лігандів. Зокрема, при утворенні октаедричних комплексів гібридизація може здійснюватися або з використанням зовнішніх d-орбіталей, або внутрішніх d-орбіталей. У першому випадку комплекси типу  $sp^3d^2$  називають *зовнішніми, або високоспіновими*, а комплекси типу  $d^2sp^3$  – *внутрішньоорбітальними, або низькоспіновими* (рис.13.12). У високоспінових комплексах зв'язки утворюються більш віддаленими і менш щільними орбіталями, тому зв'язок комплексоутворювача з лігандами слабший, ніж при внутрішньоорбітальній гібридизації. Наприклад, у комплексі  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  катіон  $\text{Co}^{3+}$  зазнає внутрішньоорбітальної гібридизації, а у комплексі  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  – зовнішньоорбітальної. З цієї причини  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  більш реакційноздатний, у ньому легко проходить заміщення  $\text{F}^-$  на інші ліганди.

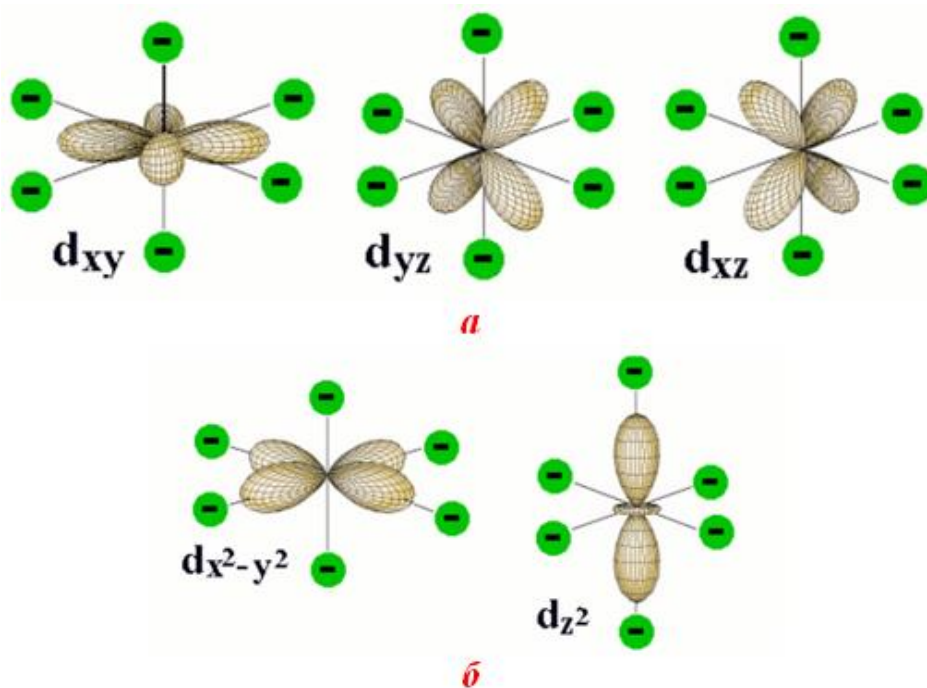
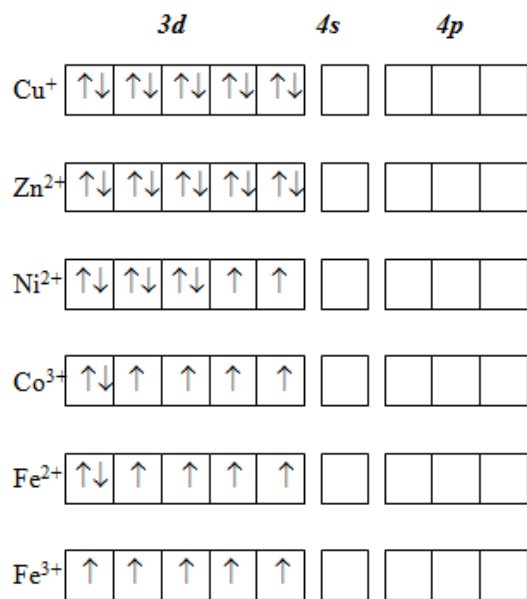


Рисунок 13.12 – Моделі d-орбіталей: а) низькоспінових; б) високоспінових

Магнітні властивості комплексу пояснюються характером забудови орбіталей комплексоутворювача. *За наявності неспарених електронів комплекс виявляє парамагнітні властивості, а якщо всі електрони спарені, то комплекс діамагнітний.*

Розглянемо за допомогою методу валентних зв'язків (ВЗ) електронну структуру комплексів, утворених деякими йонами 3d-металів з такими електронними конфігураціями:



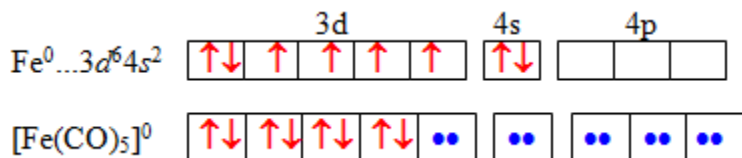


При утворенні комплексу розподіл електронів на 3d-орбіталях може змінюватися чи залишатися таким самим, як і в ізолюваному катіоні, як це бачимо з порівняння розглянутих структур з тими, що наведені в табл. 13.2, в якій стрілками показані електрони комплексоутворювача, а точками – ті, що надають ліганди за рахунок своїх неподілених електронних пар (рис.13.11). Деякі з комплексоутворювачів зберегли свою електронну структуру, тоді як в інших відбувалося спарювання електронів. Звільнені при цьому орбіталі піддаються гібридизації та беруть участь в утворенні  $\sigma$ -зв'язків з лігандами за донорно-акцепторним механізмом.

Виходячи з будови гібридизованих орбіталей комплексоутворювача (табл.13.3), можна прогнозувати магнітні властивості комплексних сполук, що містять ці комплексні йони. Наприклад, у комплексах  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{FeF}_6]^{4-}$ , і  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  наявні неспарені електрони, тому сполуки з такими комплексними йонами виявлятимуть парамагнітні властивості. І навпаки, сполуки, до складу яких входять комплексні йони  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  чи  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – діамагнітні.

Метод ВЗ дає можливість зрозуміти будову комплексів з нейтральними лігандами. Наприклад, у карбонілах роль комплексоутворювачів відіграють атоми перехідних металів у нульовому ступені окиснення, а лігандів – нейтральні молекули Карбон (II) оксиду.

Значення координаційного числа визначають за *правилом Сіджвика*, відповідно до якого *при утворенні карбонільних комплексів навколо комплексоутворювача створюється стійка вісімнадцятиелектронна конфігурація*, що складається з *s*-, *p*- і *d*-електронів центрального атома і лігандів. Наприклад, атом Феруму (0), електронна структура якого описується формулою  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ , має вісім валентних електронів. До вісімнадцятиелектронної конфігурації не вистачає  $(18-8)=10$  електронів, тобто п'яти електронних пар. Ці електронні пари центральний атом  $\text{Fe}^0$  одержує від п'яти молекул CO, кожна з яких є донором електронної пари. Звідси отримуємо формулу пентакарбонілферуму (0):  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .

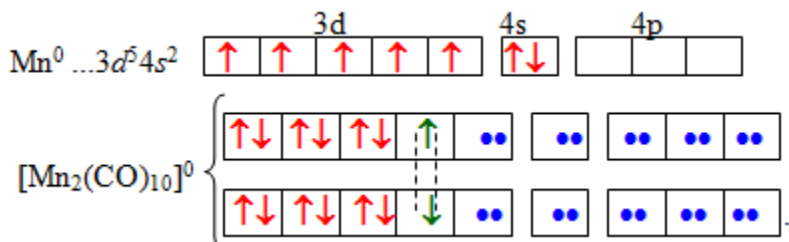


Подібним чином для атома Нікелю (0) з конфігурацією  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$  до стійкої вісімнадцятиелектронної структури не вистачає  $(18-10)=8$  електронів, тоді кількість лігандів CO становить  $8/2=4$ , а формула комплексу  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  – тетракарбонілнікель (0):



Складніше пояснюється карбонільний комплекс Кобальту (0). Центральному атому  $\text{Co}^0$  з електронною конфігурацією  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$  до стійкої структури не вистачає  $(18-9)=9$  електронів. Тоді кількість очікуваних карбонільних лігандів не дорівнює цілому числу  $(9/2=4,5)$ . Оскільки кожний ліганд CO може надавати атому Кобальту тільки одну електронну пару, то спочатку утворюється нестійкий *комплексний радикал*  $[\bullet\text{Co}(\text{CO})_4]$ , який містить сімнадцять електронів, у тому числі один неспарений у атома  $\bullet\text{Co}^0$  (у формулі неспарений електрон відмічений точкою). У таких випадках утворення вісімнадцятиелектронної конфігурації відбувається шляхом *димеризації* – сполучення двох радикалів зв'язком метал-метал і утворенням *кластерного комплексу* складу  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .

Отже, якщо атом металу містить непарну кількість електронів, то виникає *кластер* – комплексна сполука з двома комплексоутворювачами, між якими існує *безпосередній зв'язок метал-метал*. Наприклад, карбоніл Мангану  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]_0$ , що належить до кластерів:



Як видно з розглянутих електроннографічних схем, практично всі карбонільні комплекси є діамагнітними речовинами, оскільки містять виключно спарені електрони.

Метод ВЗ має деякі *недоліки*

Не розглядає комплексні сполуки з багатоцентровими зв'язками.

Не може передбачити оптичні властивості комплексних сполук, оскільки не враховує збуджений стан комплексоутворювача.

Не може пояснити, чому комплекси деяких металів, побудовані у формі квадрата, мають достатню міцність і не переходять у більш симетричні тетраедричні комплекси.



Таблиця 13.3 – Приклади будови деяких комплексів за методом ВЗ

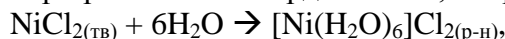
<i>Комплекс</i>	<i>Забудова орбіталей комплексоутворювача</i>	<i>Тип гібридизації орбіталей</i>	<i>Геометрична структура комплексу</i>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$		$sp$	Лінійна
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		$sp^3$	Тетраедрична
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$		$dsp^2$	Квадратна
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$		$sp^3$	Тетраедрична
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		$d^2sp^3$	Октаедрична
$[\text{CoF}_6]^{3-}$		$sp^3d^2$	Октаедрична
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		$d^2sp^3$	Октаедрична
$[\text{FeF}_6]^{4-}$		$sp^3d^2$	Октаедрична
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		$d^2sp^3$	Октаедрична

### 13.8 УТВОРЕННЯ ТА РУЙНУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ

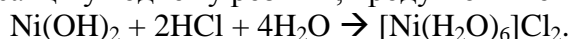
Питання щодо утворення та руйнування комплексних сполук зручніше розглядати окремо для комплексів, різних за природою лігандів типів.

**Аквакомплекси**, роль лігандів у яких відіграють молекули води. Вже відмічалось, що у водних розчинах майже всіх солей їх йони знаходяться у формі аквакомплексів.

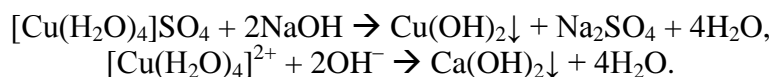
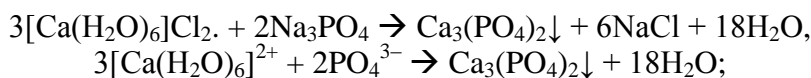
Утворюються аквакомплекси при розчиненні твердих солей, наприклад:



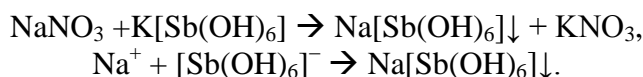
або внаслідок будь-якої реакції у водному розчині, продуктом якої є сіль, наприклад:



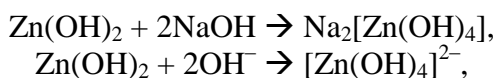
Аквакомплекси не є стійкими, вони досить легко руйнуються при додаванні розчинів таких сполук, йони яких утворюють з центральним атомом комплексу нерозчинний осад, наприклад:



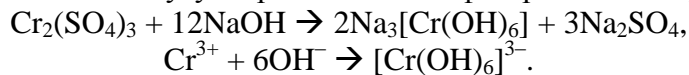
**Гідроксокомплекси**, в яких лігандами є гідроксильні групи, існують тільки у лужному середовищі у вигляді прозорих розчинів. Здебільшого це нестійкі до нагрівання, добре розчинні сполуки за рідким винятком. Як приклад нерозчинної комплексної сполуки з гідроксокомплексним аніоном можна навести малорозчинний натрій гексагідроксостибат (V)  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , що виділяється у вигляді дрібнокристалічного білого осаду. Цю властивість використовують в аналітичній хімії як якісну реакцію для ідентифікації йонів  $\text{Na}^+$ :



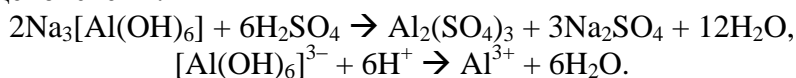
Гідроксокомплекси найчастіше отримують при розчиненні амфотерних основ у розчині лугу, наприклад:



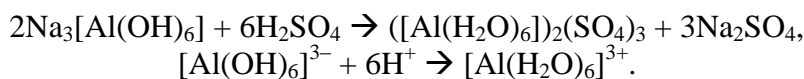
або при дії великим надлишком лугу на розчин солі амфотерного металу:



Гідроксокомплекси виявляють стійкість тільки у сильнолужних розчинах, а у нейтральному, тим більше у кислому середовищі вони руйнуються. Цей процес можна відобразити за допомогою спрощеної схеми:



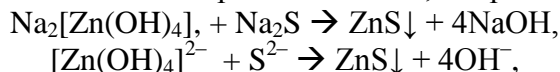
Однак при точнішому написанні рівняння цієї реакції, слід відображати, що у кислому середовищі гідроксокомплекси переходять в аквакомплекси – відбувається поступове заміщення гідроксильних груп у внутрішній сфері молекулами води:



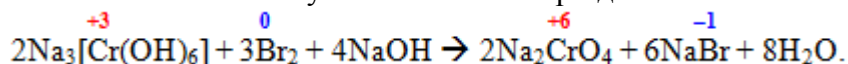
Руйнуються гідроксокомплекси і при нагріванні:



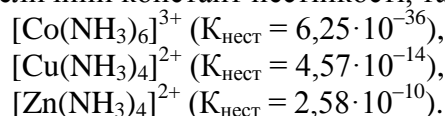
Для руйнування гідроксокомплексу можна звернутися до загального методу, що застосовується до будь-якого типу комплексних сполук за умови, що центральний атом здатний утворювати з якимось аніоном нерозчинні осаді, наприклад:



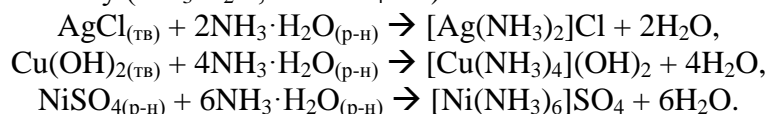
або змінювати свій ступінь окиснення при дії окисників чи відновників:



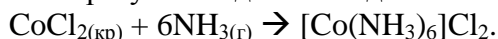
**Аміакати**, в яких лігандами є молекули амоніаку  $\text{NH}_3$ . Серед них найстійкішими є такі комплекси (дужках наведені величини констант нестійкості, табл.13.2):



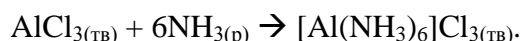
Амоніачні комплекси звичайно одержують при взаємодії солей чи гідроксидів металів з водним розчином амоніаку ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , або  $\text{NH}_4\text{OH}$ ):



або в результаті дії газоподібним амоніаком на ці солі у кристалічному стані:

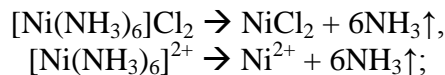


Якщо амоніачний комплекс є нестійким у водному розчині, його отримують у середовищі рідкого амоніаку:

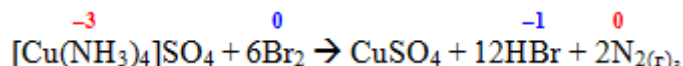


Руйнуватися аміакати можуть різними способами:

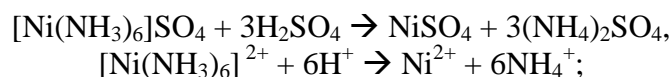
при нагріванні, наприклад:



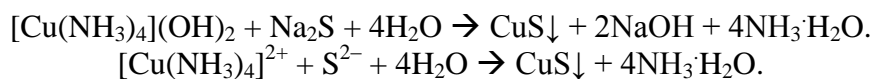
при окисненні:



при дії речовин, здатних переводити молекулу  $\text{NH}_3$  в стійкий йон  $\text{NH}_4^+$  (який не містить неподілених електронних пар і тому не може виконувати функцію ліганду):



при зв'язуванні центрального атома у вигляді малорозчинного осаду:



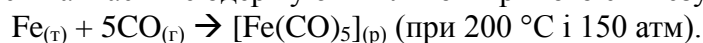
**Карбонільні комплекси**, в яких лігандами є молекули Карбон (II) оксиду CO. За звичайних умов це кристалічні речовини чи леткі сполуки з низькими температурами плавлення та кипіння (табл.13.4).

Таблиця 13.4 – Температури плавлення карбонільних комплексних сполук

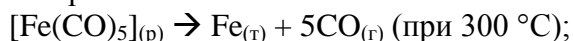
Комплексна сполука	Температура плавлення, °C	Комплексна сполука	Температура плавлення, °C
[Cr(CO) <sub>6</sub> ]	возгоняється	[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]	177
[Mo(CO) <sub>6</sub> ]	возгоняється	[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	-20
[W(CO) <sub>6</sub> ]	возгоняється	[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]	51
[Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]	154 (розкл.)	[Ni(CO) <sub>4</sub> ]	-19

Карбонільні комплекси d-елементів, як правило, діаманітні та токсичні. Вони практично нерозчинні у воді (тому належать до неелектролітів), але добре розчинні в органічних розчинниках (наприклад, у тетрахлорометані).

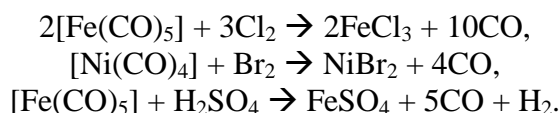
Карбонільні комплекси найчастіше одержують шляхом прямого синтезу:



Руйнуються карбоніли при нагріванні:

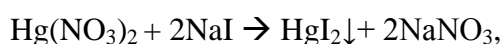
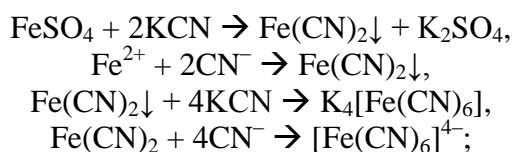
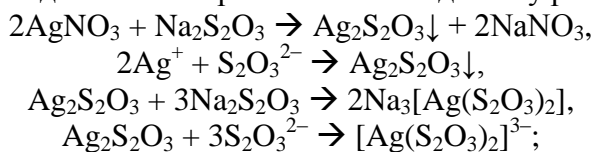


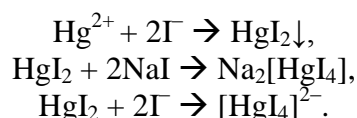
при взаємодії з галогенами і кислотами, яка проходить достатньо енергійно:



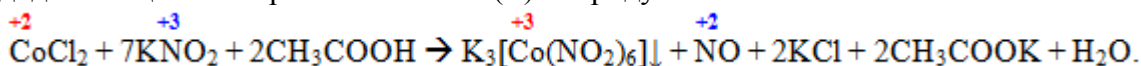
**Ацидокомплекси**, в яких лігандами є аніони неорганічних і органічних кислот – найпоширеніша і дуже неоднорідна група комплексних сполук.

Відомо багато способів добування комплексів цього типу. Один з них – утворення осаду малорозчинної сполуки і подальше його розчинення в надлишку реагенту, наприклад:

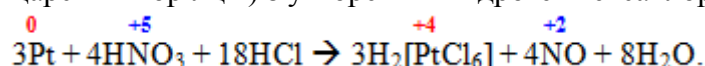




Досить велика кількість ацидокомплексних сполук, які мають прикладне значення, отримують внаслідок окисно-відновних реакцій, наприклад, осадження калій гексанітритокобальтату(III) у вигляді дрібних жовтих кристалів. Ця реакція використовується для визначення домішок йонів  $\text{K}^+$  у розчинах натрієвої солі, до якого додають ацетатний розчин Кобальт (II) хлориду:

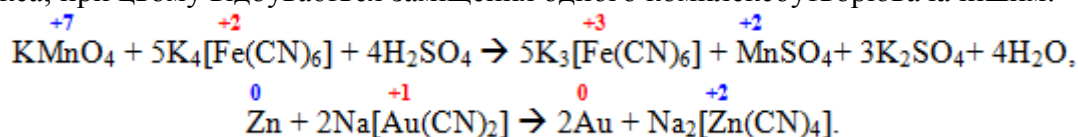


Інша важлива реакція – розчинення платини у суміші концентрованих нітратної і хлоридної кислот (у так званій «царській горілці») з утворенням гідроген гексахлороплатинату(IV):

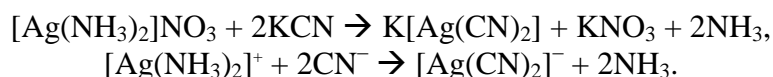


Гідроген гексахлороплатинат(IV) є реагентом на катіони Калію, Рубидію та Цезію, які утворюють з гексахлороплатинат(IV)-аніоном малорозчинні осадки  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$  і  $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ .

Важливим є спосіб утворення ацидокомплексної сполуки заданого складу на основі іншого комплексу; при цьому відбувається заміщення одного комплексоутворювача іншим:

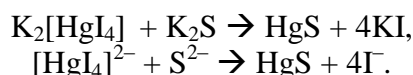


Перша з наведених реакцій дає змогу перейти від жовтої кров'яної солі  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  до червоної кров'яної солі  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , вони обидві є якісними реагентами на солі Феруму(II) і Феруму(III) відповідно. А друга реакція застосовується у золотодобувній промисловості. Крім того, перехід від одного комплексу до іншого здійснюють при заміщенні лігандів. Але реакції цього типу можливі лише за умови утворення міцнішого комплексу, який має меншу величину константи нестійкості (табл.13.3), наприклад:



Останні три реакції можна розглядати як утворення комплексу заданого складу, однак вони одночасно є реакціями руйнування вихідних комплексів.

Інший спосіб руйнування ацидокомплексів – зв'язування комплексоутворювача у вигляді важко розчинного осаду. Так, тетраїодомеркурат(II)-аніон  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  руйнується під дією сульфід-іонів  $\text{S}^{2-}$ :



Перебіг реакції зумовлюється утворенням більш стійкої сполуки, як це впливає з порівняння значення добутку розчинності осаду  $\text{HgS}$  і константи нестійкості комплексного йона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ :

$$\text{ДР}(\text{HgS}) = 1,4 \cdot 10^{-45}, \quad K_{\text{нест}}([\text{HgI}_4]^{2-}) = 1,4 \cdot 10^{-31}.$$

### 13.9 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

**Приклад 13.1.** Назвати комплексну сполуку за формулою: а)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ; б)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

**Розв'язок.** Комплексні сполуки називають, починаючи з катіона. Назву комплексного йона складають так: в алфавітному порядку перелічують ліганди, вказуючи перед назвою ліганду його кількість за допомогою грецьких числівників (ди, три, тетра, пента, гекса і т.д.). Останнім називають комплексоутворювач та його ступінь окиснення (римськими цифрами після назви комплексоутворювача).

У назвах катіонних і нейтральних комплексних йонів не передбачено спеціальних закінчень, а назви аніонних комплексів мають суфікс *-ат*, що додається до кореня назви центрального атома. В цілому для складання назви комплексної сполуки необхідно визначити за формулою зовнішню сферу та її заряд, заряд комплексного йона, заряди лігандів і ступінь окиснення комплексоутворювача.

**а)** В комплексній сполуці  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$  зовнішня сфера представлена хлорид-аніоном  $\text{Cl}^-$ , комплексний йон – катіоном  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ , в якому комплексоутворювачем є  $\text{Pt}^{+2}$ , а лігандами – молекули  $\text{NH}_3$  та йон  $\text{Cl}^-$ . Називаємо сполуку відповідно до вимог номенклатури: триамінхлороплатина (II) хлорид.

**б)** У комплексній сполуці  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  роль зовнішньої сфери відіграють три катіони  $\text{K}^+$ , комплексного йона – аніон  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , в якому комплексоутворювачем є  $\text{Co}^{3+}$ , а лігандами – шість аніонів  $\text{NO}_2^-$ . З урахуванням правил номенклатури називаємо сполуку: калій гексанітритокобальтат (III).

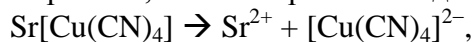
**Приклад 13.2.** Складіть формулу сполуки за назвою: триамінаквадигідроксоплатина (IV) хлорид.

**Розв'язок.** Як впливає з назви сполуки, комплексоутворювачем в ній є йон  $\text{Pt}^{+4}$ , а лігандами – дві гідроксильні групи  $\text{OH}^-$  (на що вказує частина слова «гідроксо», перед якою є множувальний префікс «ди»), одна нейтральна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  (аква) і три молекули амоніаку  $\text{NH}_3$  (триаміно). З урахуванням всіх перелічених частинок одержуємо формулу комплексного йона  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]^x$ , а його заряд визначаємо як алгебраїчну суму зарядів всіх складових:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]^{2+}$ . Координаційне число комплексоутворювача дорівнює загальній кількості всіх лігандів ( $3+1+2=6$ ). Зовнішня сфера комплексної сполуки – протийон – повинна мати такий же за величиною, але протилежний за знаком заряд ( $-2$ ), що забезпечується двома йонами  $\text{Cl}^-$ . Остаточно формула триамінаквадигідроксоплатини (IV) хлориду має вигляд:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ .

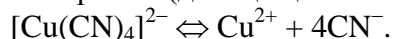
**Приклад 13.3.** Скласти координаційну формулу комплексної сполуки, що містить частинки  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , написати рівняння первинної та вторинної дисоціації, а також вираз константи нестійкості.

**Розв'язок.** Спочатку необхідно визначити центральний атом, або комплексоутворювач. Це може бути  $\text{Cu}^{2+}$  чи  $\text{Sr}^{2+}$ . Однак зважаючи на те, що найчастіше у ролі комплексоутворювача виступають йони d-елементів, вважаємо, що центральним атомом буде йон  $\text{Cu}^{2+}$ . Координаційне число, як правило, вдвічі більше за ступінь його окиснення, тому для  $\text{Cu}^{2+}$  воно дорівнюватиме 4. Лігандами можуть бути електронейтральні молекули, що містять атоми з неподіленими електронними парами, або негативно заряджені йони, до яких належать частинки  $\text{CN}^-$ . Таким чином, одержуємо формулу  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  – стронцій тетраціанокупрат (II).

Первинна, або електролітична дисоціація відбувається згідно з рівнянням:



а вторинна (дисоціація комплексного йона) –

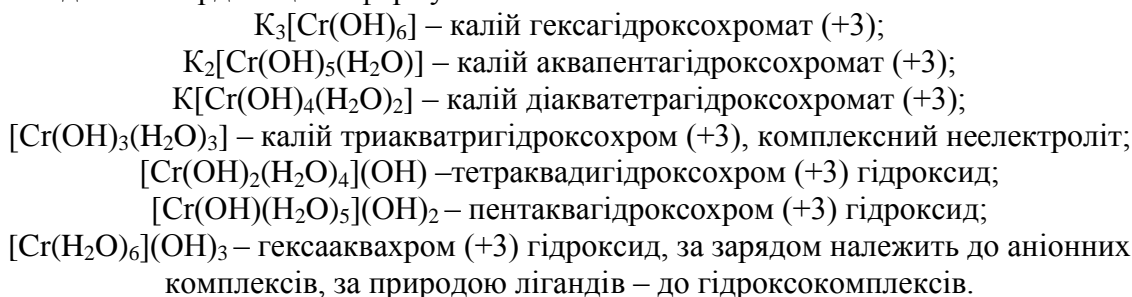


Вторинна дисоціація проходить дуже незначною мірою, тому підлягає закону діючих мас і характеризується константою рівноваги, яку у випадку комплексного йона називають константою нестійкості (табл.13.2):

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}} = 5 \cdot 10^{-28}.$$

**Приклад 13.4.** Виходячи з частинок  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , складіть сім координаційних формул комплексних сполук і назвіть їх. Вкажіть комплексний неелектроліт. Для однієї з них зазначте тип за природою лігандів і за зарядом внутрішньої сфери.

**Розв'язок.** Серед наведених частинок найімовірніше у якості комплексоутворювача буде виступати  $\text{Cr}^{3+}$ , який належить до d-металів, найбільшою мірою схильних до комплексоутворення. Ступінь окиснення +3 зумовлює координаційне число 6, тому навколо  $\text{Cr}^{3+}$  повинно скупчуватися шість лігандів – негативно заряджених йонів чи нейтральних молекул, що містять неподілені електронні пари. Такими є  $\text{OH}^-$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Тоді зовнішньою сферою для аніонних комплексів може бути  $\text{K}^+$ , а для катіонних –  $\text{OH}^-$ . При цьому слід дотримуватися рівності за величиною, але протилежності за знаком зарядів внутрішньої та зовнішньої сфер, регулюючи кількість частинок у зовнішній сфері. Виходячи з перелічених умов складаємо координаційні формули:



**Приклад 13.5.** Вкажіть тип гібридизації АО комплексоутворювача, визначте геометричну форму і магнітні властивості комплексного йона:  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ .

**Розв'язок.** В комплексі  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  комплексоутворювач має електронну структуру:  $\text{Hg}^{2+}$ :  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^06p^0$ .

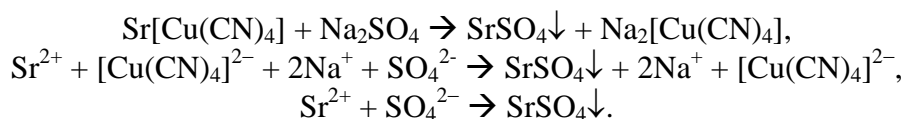
На утворення чотирьох зв'язків з лігандами (йодид-іонами) комплексоутворювач  $\text{Hg}^{2+}$  надає вакантні 6s- і 6p-орбіталі, які піддаються  $sp^3$ -гібридизації і на які поступають неподілені електронні пари лігандів (на електронно-графічній схемі вони показані точками):



Тип гібридизації ( $sp^3$ ) зумовлює тетраедричну форму комплексного йона. Комплекс є діаманітним, оскільки сумарний спіновий момент електронів дорівнює 0 (всі електрони спарені).

**Приклад 13.6.** Написати рівняння обмінної реакції комплексної сполуки  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  з розчином солі  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

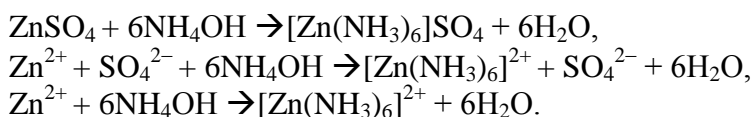
**Розв'язок.** Реакція обміну проходить згідно з рівнянням у молекулярній та йонній формах:



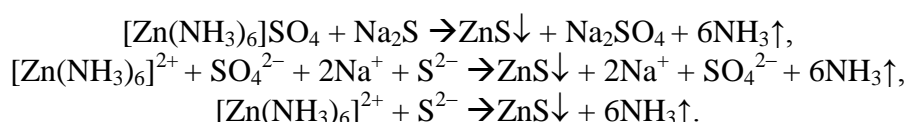
**Приклад 13.7.** Написати молекулярні та йонні рівняння реакцій утворення комплексної сполуки тетраамінцинка сульфату та її руйнування при додаванні відповідного реагенту.



**Розв'язок.** Склад комплексної сполуки тетраамінцинк сульфату відповідає формулі  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ . Рівняння реакції її утворення має такий вигляд:

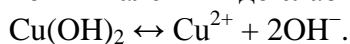


Руйнування комплексу відбувається за умови утворення більш стійкої сполуки, наприклад, осаду сульфїду. Тому до розчину  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$  слід додати розчин добре розчинної солі  $\text{Na}_2\text{S}$ . При цьому проходить реакція відповідно до рівняння:



**Приклад 13.8.** Визначити, яка основа є більш сильним електролітом:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  чи  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ .

**Розв'язок.** Купрум (II) гідроксид є малорозчинною сполукою, тому майже не розпадається на йони і належить до слабких електролітів. Дисоціація проходить дуже незначною мірою:



Оскільки кількість йонів  $\text{OH}^-$  обмежена, то  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  є слабкою основою.

На відміну від  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  комплексна основа, в молекулі якій між внутрішньою та зовнішньою сферами здійснюється йонний зв'язок, у розчинах піддається повній первинній дисоціації, внаслідок чого відбувається накопичення гідроксильних йонів  $\text{OH}^-$  – саме їх наявність визначає силу електроліту:



**Приклад 13.9.** Визначити можливість самочинного проходження дисоціації комплексного йона  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  залежно від характеру зміни енергії Гіббса. Константа нестійкості йона  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  дорівнює  $K_{\text{нест}} = 5 \cdot 10^{-28}$ .

**Розв'язок.** Характер зміни енергії Гіббса пов'язаний з константою нестійкості співвідношенням  $\Delta G_{298}^0 = -2,303RT \lg K_{\text{нест}}$ .

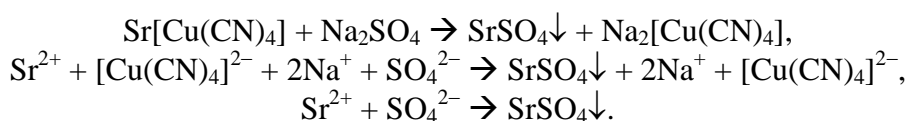
$$\Delta G_{298}^0 = -2,303 RT \lg K_{\text{нест}} = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \lg 5 \cdot 10^{-28} =$$

$$-5706 \cdot (-28 + \lg 5) = -5706 \cdot (-28 + 0,7) = +155770 \text{ Дж/моль} = +155,8 \text{ кДж/моль}.$$

Додатне значення енергії Гіббса ( $\Delta G_{298}^0 > 0$ ) свідчить про те, що самочинне проходження дисоціації комплексного йона практично неможливе.

**Приклад 13.10.** Для осадження усього стронцію, що міститься в 0,4 л розчину комплексної солі  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ , було витрачено 0,5 л розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрації 0,4 моль/л. Розрахувати масу і молярну концентрацію  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ , а також концентрацію комплексоутворювача (моль/л) у вихідному розчині, якщо константа нестійкості йона  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  складає  $K_{\text{нест}} = 5 \cdot 10^{-28}$ .

**Розв'язок.** Рівняння реакції обміну:



Визначимо кількість речовини  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , що реагує з комплексною сполукою:

$$v_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = C_m \cdot V_{\text{р-ну}} = 0,4 \cdot 0,5 = 0,2 \text{ моль}.$$

З рівняння реакції випливає, що кількість речовини як комплексної сполуки  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ , так і комплексного йона  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ , дорівнює кількості речовини доданого реагенту  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :  
 $v(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = v([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = v(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ .

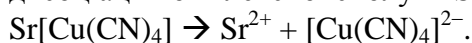
Отже, маса комплексної сполуки

$$m(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = v \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 256 \text{ г/моль} = 51,2 \text{ г},$$

а її молярна концентрація

$$C_m(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = \frac{v}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{0,2 \text{ моль}}{0,4 \text{ л}} = 0,5 \text{ моль/л}.$$

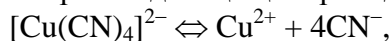
Для визначення молярної концентрації комплексоутворювача  $\text{Cu}^{2+}$  скористаємося рівнянням дисоціації комплексної сполуки  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ :



Оскільки первинна дисоціація відбувається повністю, можна вважати, що молярна концентрація комплексного йона дорівнює молярній концентрації усієї сполуки:

$$C_m([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = C_m(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = 0,5 \text{ моль/л}.$$

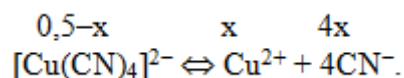
Вторинна дисоціація проходить за схемою:



а константа нестійкості має вигляд:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-28}.$$

Нехай концентрація тієї частини  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ , що піддається вторинній дисоціації, дорівнює  $x$ , тоді згідно з рівнянням дисоціації рівноважна концентрація комплексоутворювача  $\text{Cu}^{2+}$  теж дорівнює  $x$ , а концентрації лігандів  $\text{CN}^-$  –  $4x$ . Концентрація недисоційованої частини комплексного йона:  $0,5-x$ :



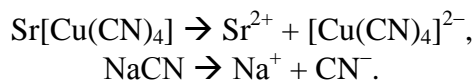
Підставимо ці значення у вираз константи нестійкості:

$$\frac{x (4x)^4}{(0,5-x)} = 5 \cdot 10^{-28},$$

звідки  $x = 6,25 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Отже, рівноважна концентрація комплексоутворювача дорівнює:  
 $[\text{Cu}^{2+}] = 6,25 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

**Приклад 13.11.** Обчислити змінення концентрації комплексоутворювача при додаванні речовини розчину  $\text{NaCN}$  об'ємом  $0,85$  л з концентрацією  $0,30$  моль/л до вихідного розчину комплексної сполуки  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  об'ємом  $0,4$  л концентрації  $0,5$  моль/л.

**Розв'язок.** У водних розчинах обидві вихідні сполуки піддаються електролітичній дисоціації:



Кількість речовини комплексної сполуки  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  і солі  $\text{NaCN}$  (і відповідно йонів  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  і  $\text{CN}^-$ ) у вихідних розчинах:

$$v(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = v([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = C_m \cdot V_{\text{р-ну}} = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 0,4 \text{ л} = 0,2 \text{ моль},$$

$$v(\text{NaCN}) = v(\text{CN}^-) = C_m \cdot V = 0,30 \cdot 0,85 = 0,255 \text{ моль}.$$

Додавання розчину солі  $\text{NaCN}$  до розчину комплексної сполуки  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  збільшує загальний об'єм одержаного розчину:

$$V_{\text{заг}} = V_{\text{р-ну компл. спол}} + V_{\text{р-ну NaCN}} = 0,40 + 0,85 = 1,25 \text{ л}.$$

А це приводить до зменшення концентрацій комплексного йона і ціанід-аніона після змішування розчинів:

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} = \frac{v([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-})}{V_{\text{заг}}} = \frac{0,2 \text{ моль}}{1,25 \text{ л}} = 0,16 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{CN}^-] = \frac{v(\text{CN}^-)}{V_{\text{заг}}} = \frac{0,255 \text{ моль}}{1,25 \text{ л}} = 0,204 \text{ моль/л.}$$

Надмірна кількість ціанід-аніонів  $\text{CN}^-$ , що утворюються при дисоціації сильного електроліту  $\text{NaCN}$ , сильно зміщує рівновагу вторинної дисоціації комплексу  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  у бік зворотної реакції (згідно з принципом Ле Шательє), тому концентрацією йонів  $\text{CN}^-$ , що утворилися внаслідок дисоціації комплексу, можна знехтувати і вважати, що загальна концентрація ціанід-аніонів дорівнює  $[\text{CN}^-] = 0,204 \text{ моль/л.}$

Підставимо ці значення у вираз константи нестійкості

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}} = 5 \cdot 10^{-28}.$$

Звідси можна обчислити концентрацію комплексоутворювача  $\text{Cu}^{2+}$  в умовах надлишку йонів  $\text{CN}^-$ :

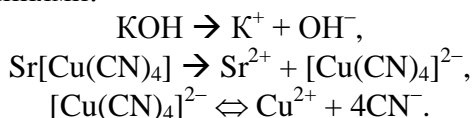
$$\frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot (0,204)^4}{0,16} = 5 \cdot 10^{-28},$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,16 \cdot 5 \cdot 10^{-28} / 0,204^4 = 0,8 \cdot 10^{-28} / 1,73 \cdot 10^{-3} = 4,6 \cdot 10^{-26} \text{ моль/л.}$$

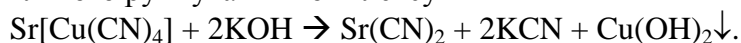
Таким чином, при додаванні до 0,4 л 0,5 М розчину  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ , в якому концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  складала  $6,25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$  (приклад 13.10) 0,85 л 0,3 М розчину  $\text{NaCN}$  концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  набула значення  $4,6 \cdot 10^{-26}$ , тобто зменшилася у  $6,25 \cdot 10^{-8} / 4,6 \cdot 10^{-26} = 1,4 \cdot 10^{18}$  разів.

**Приклад 13.12.** Чи буде руйнуватися комплексний йон  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  і утворюватися осад  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (добуток розчинності  $\text{ДР}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 6,3 \cdot 10^{-20}$ ) при додаванні розчину  $\text{KOH}$  об'ємом 0,6 л і концентрацією 0,4 моль/л до вихідного розчину комплексної сполуки  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  об'ємом 0,4 л концентрації 0,5 моль/л.

**Розв'язок.** Електролітична дисоціація вихідних сполук і вторинна дисоціація комплексного йона проходять згідно з рівняннями:



Рівняння реакції можливого руйнування комплексу



Руйнування комплексного йона і утворення осаду може відбуватися за умови, якщо у розчині після зливання добуток концентрації йонів  $[\text{Cu}^{2+}]$  і  $[\text{OH}^-]^2$  буде більшим за добуток розчинності  $\text{ДР}(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ .

Кількість речовини комплексної сполуки  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  і луку  $\text{KOH}$  (і відповідно йонів  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  і  $\text{OH}^-$ ) у вихідних розчинах:

$$v(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = v([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = C_{\text{м}} \cdot V_{\text{р-ну}} = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 0,4 \text{ л} = 0,2 \text{ моль},$$

$$v(\text{KOH}) = v(\text{OH}^-) = C_{\text{м}} \cdot V = 0,6 \cdot 0,4 = 0,24 \text{ моль}.$$

При зливанні вихідних розчинів загальний об'єм утвореного розчину дорівнюватиме:

$$V_{\text{заг}} = V_{\text{р-ну компл. спол}} + V_{\text{р-ну KOH}} = 0,4 + 0,6 = 1,0 \text{ л.}$$

Тому концентрації йонів у розчині зміняться:

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} = \frac{v([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-})}{V_{\text{заг}}} = \frac{0,2 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 0,2 \text{ моль/л.}$$

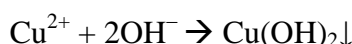
$$[\text{OH}^-] = \frac{v(\text{OH}^-)}{V_{\text{заг}}} = \frac{0,24 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  комплексоутворювача у одержаному розчині після зливання позначимо  $x$  і розрахуємо за допомогою виразу константи нестійкості (див. приклад 13.11):

$$\frac{x \cdot (4x)^4}{(0,2 - x)} = 5 \cdot 10^{-28},$$

$$\text{звідки } x = [\text{Cu}^{2+}] = 1,95 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Для оцінювання можливості взаємодії йонів за схемою



порівняємо добуток їх реальних концентрацій (ДК)

$$\text{ДК} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,95 \cdot 10^{-6} \cdot 0,24^2 = 1,12 \cdot 10^{-7}$$

з величиною добутку розчинності

$$\text{ДР}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 6,3 \cdot 10^{-20}.$$

Оскільки добуток концентрацій ДК йонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$  в одержаному розчині буде більшим за значення добутку розчинності ДР, то утворюється осад  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  і комплексний йон руйнується.

### 13.10 ВИСНОВКИ

Комплексні сполуки містять у вузлах кристалічної ґратки складні комплексні йони, які зберігаються навіть при розчиненні чи розплавленні речовини.

Відповідно до координаційної теорії у центрі кожного йона знаходиться комплексоутворювач – атом чи простий йон, – що має вакантні валентні орбіталі, за рахунок яких він за донорно-акцепторним механізмом координує навколо себе ліганди. Ліганди можуть мати негативний заряд чи бути нейтральними, але при цьому обов'язково містити неподілену електронну пару на одному з атомів. Надзвичайно рідко зустрічаються позитивно заряджені ліганди.

Існує декілька класифікацій комплексних сполук: за належністю до певного класу речовин, за зарядом комплексу (аніоні, катіоні, нейтральні), за природою лігандів (гідроксо-, аква-, амін-, ацидокомплекси тощо.), за кількістю ядер.

Назви комплексних сполук утворюються відповідно до правил міжнародної номенклатури IUPAC.

Більшість аніонних і катіонних комплексних сполук у водних розчинах піддаються електролітичній (первинній) дисоціації на внутрішню і зовнішню сфери. Внутрішня сфера, тобто власно комплексний йон, у свою чергу теж може дисоціювати дуже незначною мірою (вторинна дисоціація). Константа рівноваги процесу вторинної дисоціації називається константою нестійкості і характеризує міцність комплексного йона: чим меншою є величина константи нестійкості, тим стійкіший комплекс і тим менше він дисоціює на складові частини.

Для комплексних сполук відомо декілька видів ізомерії (просторова, сольватна, йонізаційна, координаційна), кожна з яких відрізняється певними ознаками і зумовлює специфічні властивості комплексів.

Природа хімічного зв'язку в комплексі визначає його міцність, реакційну здатність, магнітні та оптичні властивості. Для пояснення хімічного зв'язку в комплексних сполуках використовують електростатичну модель, методи валентних зв'язків та інші теорії, які доповнюють та поглиблюють одна одну.

### 13.11 ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ З ТЕМИ «КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ»

#### 13.11.1 ЗАВДАННЯ З ОДНИМ ВАРІАНТОМ ПРАВИЛЬНОЇ ВІДПОВІДІ

Запропоновані завдання містять по чотири варіанти відповідей, з яких тільки один правильний.

№	Зміст завдання та варіанти відповідей	Правильна відповідь
1.	Вкажіть термін, яким позначається кількість місць, що займає навколо комплексоутворювача окрема координувана група. а) координаційна ємність; б) координаційне число; в) заряд комплексу; г) ступінь окиснення комплексоутворювача.	а) координаційна ємність
2.	Вкажіть, чим визначається координаційне число. а) ступенем окиснення комплексоутворювача; б) зарядом внутрішньої сфери; в) зарядом протийона; г) загальною кількістю монодентантних лігандів.	г) загальною кількістю монодентантних лігандів
3.	Вкажіть назву величини, що показує кількість координаційних зв'язків комплексоутворювача. а) заряд комплексного йона; б) координаційне число; в) координаційна ємність; г) ступінь окиснення.	б) координаційне число
4.	Вкажіть значення зарядів $x$ і $y$ комплексних іонів $[\text{Cr}^{+3}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^x$ і $[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^y$ . а) $x = +4, y = -4$ ; б) $x = +3, y = +4$ ; в) $x = +1, y = -1$ ; г) $x = +2, y = +2$ .	в) $x = +1, y = -1$
5.	Вкажіть значення координаційних чисел комплексоутворювачів у сполуках $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ і $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ відповідно. а) 2 і 6; б) 1 і 3; в) 4 і 7; г) 3 і 5.	а) 2 і 6
6.	Вкажіть тип ізомерії, притаманний таким комплексним сполукам: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_2)_2$ і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}_2$ . а) йонізаційна; б) сольватна; в) геометрична; г) координаційна.	а) йонізаційна
7.	Вкажіть тип комплексних сполук до якого належить сіль $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . а) катіонні; б) аніонні; в) нейтральні; г) бікомплекси.	а) катіонні
8.	Вкажіть, якою структурною частиною є молекули води у таких комплексних сполуках: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ і $\text{K}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ . а) комплексоутворювачем; б) лігандами; в) зовнішньою сферою; г) протийоном.	б) лігандами

9.	Вкажіть тип до якого за природою лігандів належать комплексні сполуки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . а) ацидокомплекси; б) гідроксокомплекси; в) аквакомплекси; г) амоніакати.	г) амоніакати
10.	Вкажіть тип до якого за природою лігандів належать комплексні сполуки $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ і $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . а) ацидокомплекси; б) гідроксокомплекси; в) аквакомплекси; г) амоніакати.	а) ацидокомплекси
11.	Вкажіть тип до якого за природою лігандів належать комплексні сполуки $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ і $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ . а) гідроксокомплекси; б) аквакомплекси; в) карбоніли; г) змішані.	а) гідроксокомплекси
12.	Вкажіть назву типу хімічного зв'язку між комплексоутворювачем і лігандами. а) йонний; б) водневий; в) ковалентний неполярний; г) координаційний.	г) координаційний
13.	Виберіть йон, який має найбільшу схильність до комплексоутворення. а) $\text{Cr}^{3+}$ ; б) $\text{NH}_4^+$ ; в) $\text{SO}_4^{2-}$ ; г) $\text{Na}^+$ .	а) $\text{Cr}^{3+}$
14.	Вкажіть значення ступенів окиснення $x$ і $y$ комплексоутворювачів таких комплексних йонів: $[\text{Cu}^x\text{Cl}_4]^-$ і $[\text{Cu}^y(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . а) $x = +3, y = +2$ ; б) $x = -1, y = +2$ ; в) $x = +4, y = -4$ ; г) $x = +4, y = +4$ .	а) $x = +3, y = +2$
15.	Вкажіть значення координаційного числа комплексоутворювача йона Хрому (III). а) 2; б) 5; в) 6; г) 8.	в) 6
16.	Вкажіть комплексоутворювач у такій комплексній сполуці: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$ . а) $\text{K}^+$ ; б) $\text{Cl}^-$ ; в) $\text{Fe}^{2+}$ ; г) $\text{CN}^-$ .	в) $\text{Fe}^{2+}$
17.	Вкажіть комплексоутворювачі у таких комплексних сполуках: $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ , $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Br}$ ; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . а) $\text{K}^+$ , $\text{Cr}^{+2}$ , $\text{NH}_3$ ; б) $\text{K}^+$ , $\text{Br}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ; в) $\text{Pt}^{+4}$ , $\text{Cr}^{+3}$ , $\text{Cu}^{+2}$ ; г) $\text{NH}_3$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ .	в) $\text{Pt}^{+4}$ , $\text{Cr}^{+3}$ , $\text{Cu}^{+2}$
18.	Вкажіть значення координаційного числа комплексоутворювача у такій сполуці: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ? а) 1; б) 5; в) 8; г) 6.	г) 6
19.	Вкажіть заряд комплексного йона $[\text{Cr}^{+3}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}_4)]^x$ . а) $x = +3$ ; б) $x = +2$ ; в) $x = -1$ ; г) $x = +1$ .	г) $x = +1$
20.	Виберіть частинку, яка може бути протийоном такого комплексного йона: $[\text{Pb}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-2}$ ? а) $\text{Na}^+$ ; б) $\text{Cl}^-$ ; в) $\text{OH}^-$ ; г) $\text{H}_2\text{O}$ .	а) $\text{Na}^+$
21.	Назвіть комплексну сполуку складу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_2)_2$ . а) тетраміндихлороплатина (II) нітрит; б) тетрахлородіамінплатина нітрат; в) нітродихлоротетрамінплатинат (IV); г) дихлоротетрамінплатина (II) нітрит	а) тетраміндихлороплатина (II) нітрит

22.	Виберіть координаційну формулу комплексної сполуки акватриаміндігідроксоплатина (IV) хлорид. а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{Cl}_3$ ; б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ , в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ ; г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]\text{Cl}$ .	в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$
23.	Виберіть координаційну формулу комплексної сполуки триамінхлороплатина (IV) хлорид? а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ; б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ; в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ; г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ .	а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$
24.	Виберіть координаційну формулу комплексної сполуки тетрааквадихлорохром (III) хлорид? а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ; б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ; в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ ; г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ .	б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
25.	Виберіть координаційну формулу комплексної сполуки $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$ . а) $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_6]$ ; б) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ; в) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ ; г) $\text{K}_2[\text{Au}(\text{CN})_5]$ .	б) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$
26.	Назвіть комплексну сполуку $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$ . а) калієвий дихлорид-ціанід Феруму (III); б) калій дихлородиціаноферат (II); в) калій дихлоротетраціаноферат (II); г) калій дихлоротетраціаноферат (III).	в) калій дихлоротетраціаноферат (II);
27.	Назвіть комплексну сполуку $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . а) акватриамідихлороникобальт (III) хлорид; б) дихлороакватриаміннікобальт (II) хлорид; в) акватриаміннікобальт (II) хлорид; г) акватриамінтрихлороникобальт (III).	а) акватриаміндіхлороникобальт (III) хлорид;
28.	Виберіть формулу комплексного аміакату, що складається з частинок $\text{Pt}^{4+}$ , $\text{NH}_3$ і $\text{Cl}^-$ . а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ; б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ; в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ; г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ .	г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$
29.	Вкажіть назву величини, яка характеризує міцність комплексного йона. а) константа стійкості; б) ступінь дисоціації; в) константа нестійкості; г) добуток розчинності.	в) константа нестійкості
30.	Вкажіть, які частинки утворюються внаслідок електролітичної дисоціації комплексної сполуки $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$ . а) $\text{Na}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{NH}_3$ ; б) $\text{NaCN}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_3$ , $\text{NH}_3$ ; в) $\text{Na}^+$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$ ; г) $\text{Na}^+$ , $\text{Fe}(\text{CN})_2$ , $\text{NH}_3$ .	в) $\text{Na}^+$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$
31.	Константи нестійкості комплексних йонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ і $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{4-}$ відповідно дорівнюють $1,0 \cdot 10^{-37}$ і $5,0 \cdot 10^{-28}$ . Вкажіть, у якому розчині однакової концентрації кількість $\text{CN}^-$ буде більшою. а) йони $\text{CN}^-$ у розчинах відсутні; б) кількість $\text{CN}^-$ в обох розчинах однакова; в) у розчині, що містить комплексний йон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; г) у розчині, що містить комплексний йон $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{4-}$ .	в) у розчині, що містить комплексний йон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



32.	<p>Виберіть формулу основи, яка легше піддається <i>електролітичній</i> дисоціації – <math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math> чи <math>[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2</math>.</p> <p>а) <math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math>;  б) <math>[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2</math>;  в) жодна основа не дисоціює;  г) обидві основи дисоціюють однаково.</p>	б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
33.	<p>Виберіть формулу кислоти, яка легше піддається <i>електролітичній</i> дисоціації – <math>\text{HCN}</math> чи <math>\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]</math>.</p> <p>а) обидві основи дисоціюють однаково; б) <math>\text{HCN}</math>;  в) жодна кислота не дисоціює; г) <math>\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]</math>.</p>	г) $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
34.	<p>Вкажіть, які частинки з'являються у розчині внаслідок <i>вторинної</i> дисоціації комплексного йона координаційної сполуки калій дигідроксотетрахлороплатинат(IV).</p> <p>а) <math>\text{Pt}(\text{OH})_4</math>, <math>\text{Cl}^-</math>; б) <math>\text{PtCl}_2</math>, <math>\text{OH}^-</math>;  в) <math>\text{K}^+</math>, <math>\text{Pt}^{4+}</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{OH}^-</math>; г) <math>\text{Pt}^{4+}</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{OH}^-</math>.</p>	г) $\text{Pt}^{4+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{OH}^-$
35.	<p>При додаванні надлишку <math>\text{KCN}</math> до розчину <math>[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4</math> утворюється комплексна сполука <math>\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]</math>. Вкажіть, який комплекс і чому має більше значення константи нестійкості.</p> <p>а) <math>[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}</math>, оскільки до його складу входять нейтральні ліганди;  б) <math>[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}</math>, тому що комплекс належить до аніонних і має негативний заряд;  в) <math>[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}</math>, тому що цей комплекс утворюється у результаті руйнування комплексу <math>[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}</math>, а хімічні реакції проходять у напрямку утворення більш стійкої сполуки;  г) <math>[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}</math>, тому що комплексоутворювач перебуває у стані <math>sp^3</math>-гібридизації, що забезпечує виграв в енергії при утворенні ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом.</p>	в) $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , тому що цей комплекс утворюється у результаті руйнування комплексу $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , а хімічні реакції проходять у напрямку утворення більш стійкої сполуки
36.	<p>При додаванні до розчину комплексної солі <math>\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]</math> надлишку <math>\text{Na}_2\text{S}</math> випадає осад <math>\text{CdS}</math>, а при додаванні надлишку <math>\text{NaOH}</math> – осад <math>\text{Cd}(\text{OH})_2</math> не утворюється. Вкажіть причину цього явища.</p> <p>а) у розчині <math>\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]</math> внаслідок вторинної дисоціації комплексного йона виникає дуже невелика кількість йонів <math>\text{Cd}^{2+}</math>, якої достатньо для утворення осаду <math>\text{CdS}</math>, однак недостатньо для утворення осаду <math>\text{Cd}(\text{OH})_2</math>, оскільки величина добутку розчинності для <math>\text{CdS}</math> набагато менша, ніж для <math>\text{Cd}(\text{OH})_2</math>;  б) комплексний йон <math>[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}</math> руйнується при дії будь-якого реагенту;  в) константа стійкості комплексу <math>[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}</math> набагато більша, ніж константа нестійкості;  г) хімічні властивості і характер взаємодії <math>\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]</math> з різними сполуками зумовлені особливостями будови комплексного йона, у тому числі типом гібридизації центрального атома і природою лігандів.</p>	а) у розчині $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ внаслідок вторинної дисоціації комплексного йона виникає дуже невелика кількість йонів $\text{Cd}^{2+}$ , якої достатньо для утворення осаду $\text{CdS}$ , однак недостатньо для утворення осаду $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , оскільки величина добутку розчинності для $\text{CdS}$ набагато менша, ніж для $\text{Cd}(\text{OH})_2$

37.	Вкажіть назву типу хімічного зв'язку між комплексоутворювачем і лігандами відповідно до методу ВЗ. а) водневий; б) донорно-акцепторний; в) йонний; г) селективний.	б) донорно-акцепторний
38.	Зазначте тип гібридизації комплексоутворювача в комплексному йоні $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . а) $sp^2$ ; б) $sp^2$ ; в) $sp^3$ ; г) $d^2sp^3$ .	в) $sp^3$
39.	Комплексний йон $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ має тетраедричну будову, а $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ – квадратну. Вкажіть тип гібридизації комплексоутворювача в цих комплексах. а) $d^2sp^3$ і $sp^3d^2$ ; б) $sp^2$ і $sp$ ; в) $sp^3$ і $dsp^2$ ; г) $sp^2$ і $d^2sp$ .	в) $sp^3$ і $dsp^2$
40.	В комплексному йоні $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ комплексоутворювач перебуває у стані $sp^3d^2$ -гібридизації. Вкажіть геометричну цього комплексного йона. а) квадратна; б) октаедрична; в) тетраедрична; г) лінійна.	б) октаедрична
41.	Виходячи з теорії хімічного зв'язку в комплексних сполуках, виберіть правильну відповідь на питання, який комплексний йон – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ чи $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – є стійкішим і чому. а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ , тому що з підвищенням ступеня окиснення комплексоутворювача відбувається зміцнення комплексного йона; б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , тому що комплексоутворювач перебуває у стані $dsp^2$ -гібридизації; в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ , тому що комплексоутворювач перебуває у стані $d^2sp^3$ -гібридизації; г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , тому що до його складу входять нейтральні ліганди, а комплексний йон є катіонним.	а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ , тому що з підвищенням ступеня окиснення комплексоутворювача відбувається зміцнення комплексного йона
42.	Виходячи з теорії хімічного зв'язку в комплексних сполуках, виберіть правильну відповідь на питання, який комплексний йон – $[\text{AlF}_6]^{3-}$ чи $[\text{AlCl}_4]^-$ – є стійкішим і чому. а) $[\text{AlF}_6]^{3-}$ , тому що комплексоутворювач перебуває у стані $sp^3d^2$ -гібридизації; б) $[\text{AlCl}_4]^-$ , тому що комплекс має тетраедричну будову; в) $[\text{AlF}_6]^{3-}$ , тому що менший за радіус ліганд сприяє скороченню координаційного зв'язку і зміцненню комплексу; г) $[\text{AlCl}_4]^-$ , тому що координаційне число комплексоутворювача дорівнює 4.	в) $[\text{AlF}_6]^{3-}$ , тому що менший за радіус ліганд сприяє скороченню координаційного зв'язку і зміцненню комплексу

43.	<p>Виходячи з теорії хімічного зв'язку в комплексних сполуках, виберіть правильну відповідь на питання, який комплексний йон – <math>[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}</math> чи <math>[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}</math> – є стійкішим і чому.</p> <p>а) <math>[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}</math>, тому що комплекс має тетраедричну будову;</p> <p>б) <math>[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}</math>, тому що до його складу входять негативно заряджені ліганди, що сприяє сильнішому електростатичному притяганню їх до комплексоутворювача;</p> <p>в) <math>[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}</math>, тому що комплексоутворювач перебуває у стані <math>sp^3</math>-гібридизації;</p> <p>г) <math>[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}</math>, тому що ступінь окиснення комплексоутворювача дорівнює +2, а координаційне число – 4.</p>	<p>б) <math>[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}</math>, тому що до його складу входять негативно заряджені ліганди, що сприяє сильнішому електростатичному притяганню їх до комплексоутворювача</p>
44.	<p>При однакових типах гібридизації комплексоутворювача (<math>d^2sp^3</math>) і однакою геометричній будові (октаедрична) комплекс <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math> характеризується парамагнітними властивостями, а <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}</math> – діамагнітними. Вкажіть причину цього явища.</p> <p>а) у наведених комплексах комплексоутворювачі виявляють різні ступені окиснення;</p> <p>б) константа нестійкості комплексу <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}</math> має меншу величину, ніж комплексу <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math>;</p> <p>в) комплексоутворювач у комплексі <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}</math> має неспарений електрон, а у комплексі <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math> всі електрони комплексоутворювача є спареними;</p> <p>г) комплекс <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}</math> здатний виявляти окислювальні властивості, а комплекс <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math>, навпаки, – відновні.</p>	<p>в) комплексоутворювач у комплексі <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}</math> має неспарений електрон, а у комплексі <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math> всі електрони комплексоутворювача є спареними</p>

### 13.11.2 ЗАВДАННЯ, ЩО МІСТЯТЬ КІЛЬКА ПРАВИЛЬНИХ ВІДПОВІДЕЙ

Запропоновані завдання містять чотири варіанти відповідей, з яких може бути декілька правильних. Вкажіть усі правильні відповіді.

№	Зміст завдання і варіанти відповідей	Правильні відповіді
1.	<p>Вкажіть, як називаються координовані навколо комплексоутворювача групи.</p> <p>а) протийони; б) ліганди; в) комплекси; г) аденди.</p>	<p>б) ліганди; г) аденди</p>
2.	<p>Вкажіть, чому дорівнює за абсолютною величиною заряд внутрішньої сфери.</p> <p>а) заряду протийона;</p> <p>б) ступеню окиснення комплексоутворювача;</p> <p>в) координаційному числу;</p> <p>г) алгебраїчній сумі ступенів окиснення комплексоутворювача і лігандів.</p>	<p>а) заряду протийона;</p> <p>г) алгебраїчній сумі ступенів окиснення комплексоутворювача і лігандів</p>
3.	<p>Вкажіть, який тип ізомерії виявляють такі сполуки: <math>[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> і <math>[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p>а) просторова; б) сольватна;</p> <p>в) йонізаційна; г) геометрична.</p>	<p>б) сольватна;</p> <p>в) йонізаційна</p>

4	Вкажіть, як називається дисоціація комплексної сполуки, яку відображає така схема: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ . а) первинна; б) електролітична; в) вторинна; г) істинна.	а) первинна; б) електролітична
5.	Виберіть аніонні комплекси: а) $\text{K}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ ; б) $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_6]$ ; в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}_2$ ; г) $\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ .	б) $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_6]$ ; г) $\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
6.	Виберіть комплексні сполуки, у яких координаційне число комплексоутворювача дорівнює 6. а) $\text{K}_2[\text{MoF}_5\text{Cl}_3]$ ; б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ ; в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]\text{Cl}$ ; г) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ .	в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]\text{Cl}$ ; г) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$
7.	Виберіть формули ацидокомплексів. а) $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_6]$ ; б) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ; в) $\text{K}_2[\text{MoF}_5\text{Cl}_3]$ ; г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .	а) $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_6]$ ; в) $\text{K}_2[\text{MoF}_5\text{Cl}_3]$
8.	Виберіть комплексні сполуки, у яких координаційне число комплексоутворювача дорівнює 4. а) $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ; б) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ ; в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ; г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ .	а) $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ; б) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$

### 13.11.3 ЗАВДАННЯ НА ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДПОВІДНОСТІ

У наведених завданнях необхідно до кожного з чотирьох рядків інформації, позначених БУКВАМИ, вибрати один правильний варіант, позначений ЦИФРОЮ.

I. Встановіть відповідність між терміном та його визначенням.

Шифр	Термін	Номер відповіді	Визначення	Правильна відповідь
А	Ліганди	1	Кількість місць, що займає навколо комплексоутворювача окрема координована група	А – 2
Б	Координаційне число	2	Групи, координовані навколо центрального атома-комплексоутворювача	Б – 3
В	Заряд внутрішньої сфери	3	Загальна кількість координаційних валентностей, за допомогою яких комплексоутворювач зв'язаний із лігандами	В – 4
Г	Координаційна ємність	4	Алгебраїчна сума ступеня окиснення комплексоутворювача і сумісних зарядів усіх лігандів	Г – 1

2. Встановіть відповідність між природою ліганду і типом комплексу.

Шифр	Природа лігандів	Номер відповіді	Тип комплексу	Правильна відповідь
А	СГ	1	Гідроксокомплекси	А – 4
Б	NH <sub>3</sub>	2	Аквакомплекси	Б – 3
В	ОН <sup>-</sup>	3	Аміакати	В – 1
Г	H <sub>2</sub> O	4	Ацидокомплекси	Г – 2

3. Встановіть відповідність між формулою комплексної сполуки і типом комплексу.

Шифр	Природа лігандів	Номер відповіді	Тип комплексу	Правильна відповідь
А	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	1	Аніонний	А – 2
Б	[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	2	Катіонний	Б – 3
В	Na[Ag(SO <sub>3</sub> )]	3	Нейтральний	В – 1
Г	[Co(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	4	Змішаний	Г – 4

4. Встановіть відповідність між формулою комплексної сполуки і назвою.

Шифр	Формула	Номер відповіді	Назва комплексної сполуки	Правильна відповідь
А	Na <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1	Ферум (III) гексаціаноферат (+2)	А – 2
Б	Na <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	2	Натрій гексаціаноферат (+2)	Б – 3
В	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	3	Натрій гексаціаноферат (+3)	В – 1
Г	Fe <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	4	Ферум (II) гексаціаноферат (+3)	Г – 4

5. Встановіть відповідність між формулою комплексної сполуки і координаційним числом комплексоутворювача.

Шифр	Формула	Номер відповіді	Координаційне число	Правильна відповідь
А	K[CuCl <sub>4</sub> ]	1	6	А – 3
Б	K[Ag(CN) <sub>2</sub> ]	2	8	Б – 4
В	K <sub>2</sub> [MoF <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> ]	3	4	В – 2
Г	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Cl]Cl	4	2	Г – 1