

Л. І. Марченко, С.Б. Большаніна

ЗАГАЛЬНА ТА ОРГАНІЧНА ХІМІЯ
КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Частина 1

Суми
Сумський державний університет
2013

Конспект лекцій з дисципліни «Загальна та органічна хімія»:
навч. посіб. / Л. І. Марченко, С. Б. Большаніна. – Суми : Сумський
державний університет, – Ч. 1, 2013. – 134 с.

Навчальне видання

Марченко Лариса Іванівна
Большаніна Світлана Борисівна

ЗАГАЛЬНА ТА ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Частина 1

Редактор
Комп'ютерне верстання Л.І.Марченко

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 20,46. Обл.-вид. арк. 13,60. Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Сумський державний університет

До друку та в світ
дозволяю на підставі
«Єдиних правил»,
п. 2.6.14
Заступник першого проректора –
начальник організаційно-методичного
управління

В.Б. Юскаєв

ЗАГАЛЬНА ТА ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Частина 1

Усі цитати, цифровий та
фактичний матеріал,
бібліографічні відомості перевірені,
запис одиниць
відповідає стандартам
Укладачі:

Л.І. Марченко

С.Б. Большаніна

Відповідальний за випуск

С.Б. Большаніна

Декан факультету ТеСЕТ

О.Г. Гусак

Суми
Сумський державний університет
2013

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Сумський державний університет

Л. І. Марченко, С.Б. Большаніна

ЗАГАЛЬНА ТА ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Частина 1

Затверджено на засіданні кафедри
загальної хімії як конспект лекцій
з дисципліни «Загальна та органі-
чна хімія»
Протокол № 3 від 13.11.2012 р.

Суми
Сумський державний університет
2013

Лекція 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 сполуки
- 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 еквівалентів
- 4 Приклади розв'язання типових задач
- 5 Висновки
- 6 Запитання для самоперевірки

1.1 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТЕОРІЇ

Згідно з сучасними уявленнями основні положення атомно-молекулярної теорії зводяться до наступних тез:

1. Речовини мають дискретну природу. Вони складаються з частинок (структурних елементів речовини) – молекул, атомів, йонів;
2. Частинки речовин безперервно рухаються;
3. Між частинками речовини діють сили взаємного притягання і відштовхування;
4. Між складовими частинками речовини є відстані, розмір яких залежить від агрегатного стану;
5. Молекули складаються із атомів;
6. Молекули зберігаються при фізичних явищах і руйнуються під час хімічних реакцій;
7. Атоми під час хімічних процесів залишаються неподільними, але перегрупуються, 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, але при цьому частково може змінюватися будова електронної оболонки. Проте атоми руйнуються у процесі ядерних реакцій.

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

Атом – це система, що складається з ядра і електронної оболонки (рис.1.1). До складу атомного ядра, радіус якого у 10000 разів менший (10^{-14} – 10^{-15} м) за радіус атома ($\sim 10^{-10}$ м), входять ядерні частинки нуклони.

Нуклони – це позитивно заряджені протони й електронейтральні 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 електронейтральним. Протони, нейтрони і електрони об'єднуються спільною назвою – *субатомні частинки*.

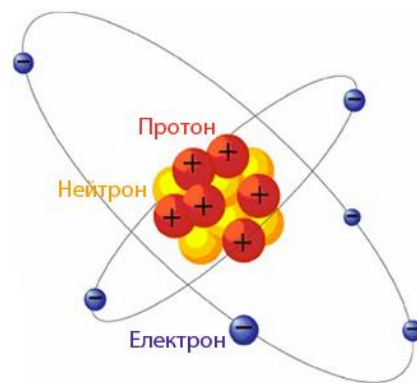


Рисунок 1.1 – Спрощена модель будови атома і атомного ядра

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/см³. Маси атомові різних елементів 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, в хімії впроваджена позасистемна одиниця вимірювання, яка називається **атомною одиницею маси** (а.о.м.) і дорівнює одній дванадцятій маси атома ізотопу карбону-12 ($m(\text{атома } ^{12}\text{C}) = 19,92 \cdot 10^{-27}$ кг):

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

Відносна атомна маса A_r – це фізична величина, що дорівнює відношенню середньої маси атома елемента до однієї дванадцятої маси атома ізотопу карбону-12:

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

У системі вимірювань СІ A_r – безрозмірна величина. Позасистемна одиниця вимірювання відносної атомної маси – а.о.м. **Абсолютна маса атома** дорівнює добутку його відносної атомної маси на $1/12$ маси атома карбону –12, наприклад:

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

Атом є носієм хімічних властивостей елемента. Разом з цим у атомів одного елемента можуть бути різні маси внаслідок явища **ізотонії**, при якому атоми одного елемента містять однаково кількість протонів у ядрі, але різну кількість нейтронів, що позначається на їх масі.

1.2.2 МОЛЕКУЛА

Молекули – це реально існуючі природні об'єкти, що підтверджується багатьма експериментально доведеними фактами.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка здатна самостійно існувати і має 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.1.2). 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.

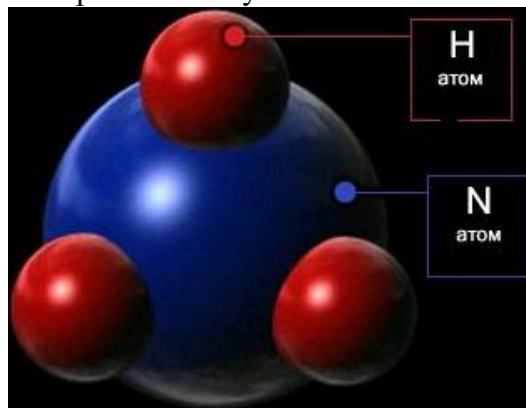


Рисунок 1.2 – Схематична модель молекули NH_3

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.

При фізичних явищах молекули зберігаються, а при хімічних перетвореннях – руйнуються, 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 відносна молекулярна маса 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:

$$M_r(SO_2) = A_r(S) + 2 A_r(O) = 32 + 2 \cdot 16 = 64 \text{ а.о.м.}$$

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

$$m(\text{молекули } SO_2) = M_r(SO_2) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 64 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,06 \cdot 10^{-25} \text{ кг.}$$

Молекулярну будову мають органічні сполуки і частина неорганічних речовин, але більшість неорганічних речовин складається з йонів, в яких носіями хімічних властивостей є умовні частинки – асоціати йонів. 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. Таким чином, з сучасної точки зору **молекула** – це найменша електронейтральна замкнута сукупність атомів, що утворює певну структуру за допомогою хімічних зв'язків.

1.2.3 ХІМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ

Нині 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. Назви елементів з порядковими номерами 104-109 затверджені радою ІУРАС (1997 р.) Пізніше були названі інші елементи. Тепер елемент №104 має таку 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 елемента, по-друге, – один атом цього елемента при записах формул хімічних реакцій.

Останнім часом відповідно до Державного стандарту України (ДСТУ 2439-94) українські назви хімічних елементів вживаються як похідні від латинських назв (табл.1.1). Вони записуються з великої літери на відміну від назв простих речовин і атомів, наприклад: Гідроген Н, Карбон С, Оксиген О, Нітроген N – елементи; водень Н₂, вуглець С, кисень О₂, азот N₂ – прості речовини чи атоми.

Таблиця 1.1 – Назви деяких хімічних елементів

Хімічний символ	Вимова хімічного символу	Українська назва	
		хімічного елемента	простой речовини чи окремого атома
<i>Ag</i>	Аргентум	Аргентум	срібло
<i>As</i>	Арсенікум	Арсен	арсен, миш'як
<i>Au</i>	Аурум	Аурум	золото
<i>Bi</i>	Вісмут	Бісмут	бісмут
<i>C</i>	Це	Карбон	вуглець
<i>Cl</i>	Хлорум	Хлор	хлор
<i>Cu</i>	Купрум	Купрум	мідь
<i>F</i>	Флуорум	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>	Стибіум	Стибій	антимон, сурма
<i>Si</i>	Силіціум	Силіцій	кремній
<i>Sn</i>	Станум	Станум	оливо, цина

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

Основною кількісною характеристикою елемента є заряд ядра його атомів Z , що збігається з порядковим номером елемента. У природі відсутні різні хімічні елементи, які мали б однаковий заряд ядра, тому можна однозначно визначити елемент за зарядом ядра його атома. Відносна атомна маса A_r теж деякою мірою може правити кількісною характеристикою елемента, але не вичерпною, оскільки за величиною A_r неможливо визначити елемент. 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 назви і позначення (рис. 1.3).

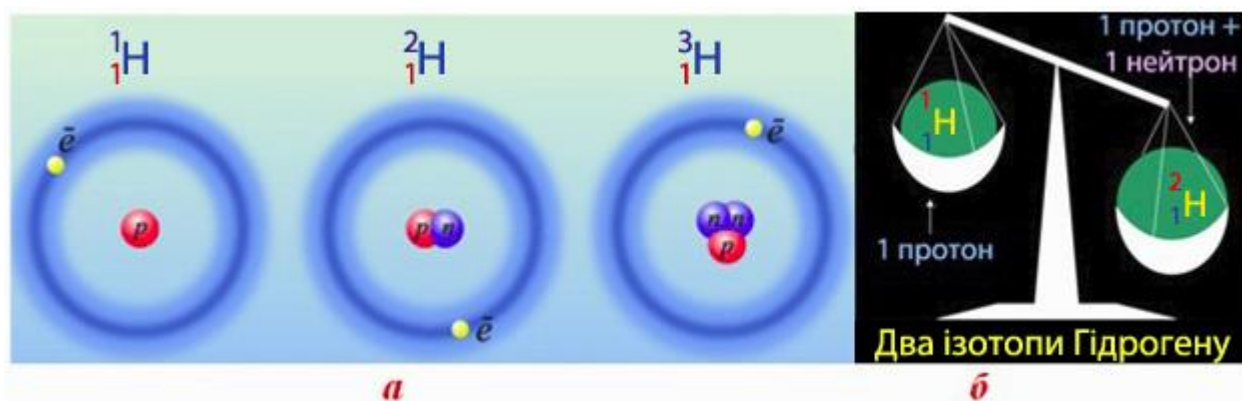


Рисунок 1.3 – Ізотопи елемента Гідрогену: а) моделі Протію ${}^1_1\text{H}$ (в ядрі міститься тільки один протон p), Дейтерію ${}^2_1\text{H}$ (у ядрі по одному протону p і нейтрону n), Тритію ${}^3_1\text{H}$ (ядро складається з одного протону p і двох нейтронів n); б) співвідношення атомних мас Протію і Дейтерію

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

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

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; **прості речовини** – це форма існування хімічного елемента у вільному стані.

Налічується понад 500 простих речовин, а елементів відомо усього 118. Така розбіжність 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. Елемент Карбон C утворює такі алотропні модифікації: алмаз, графіт, карбін (ланцюжки типу $\dots-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\dots$ чи $\dots=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\dots$) і фулерен C_{60} , молекула якого схожа на футбольний м'яч, тому ця модифікація іноді називається букиболом (рис. 1.4).

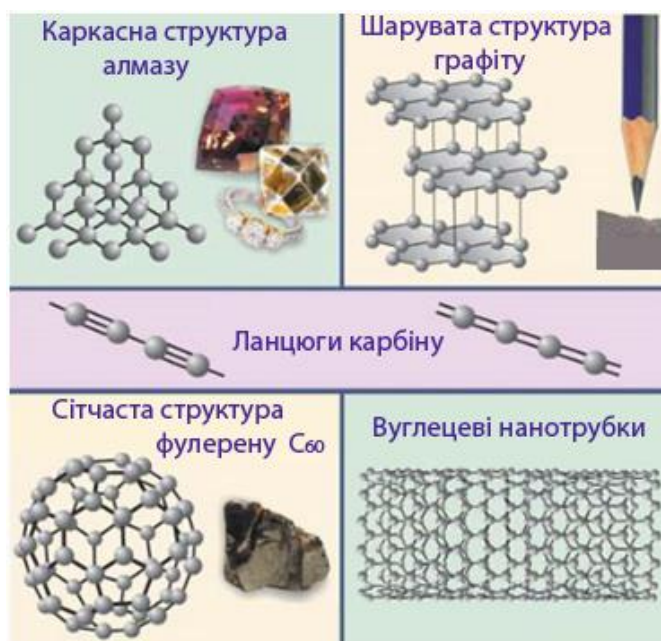


Рисунок 1.4 – Алотропні модифікації Карбону

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

Складними називаються **речовини**, що містять атоми різних елементів, тобто це форма існування елементів у зв'язаному стані.

Складні речовини можуть мати як молекулярну будову (H₂S, CH₄, HCl, H₂O), так і немолекулярну: йонну (NaCl, Na₂O, NaOH) чи металічну (Fe₃C – ферум карбід).

1.3 ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

1.3.1 ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАСИ І ЕНЕРГІЇ

Один з фундаментальних і загальних законів природи – **закон збереження маси** – був відкритий М.В.Ломоносовим (1748 р.) і Л.Лавуазьє (1789 р.) незалежно один від одного:

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

Із закону збереження маси речовин випливає важливий **наслідок закону збереження маси**: кількість атомів кожного елемента до і після реакції залишається постійною (рис.1.14).

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.

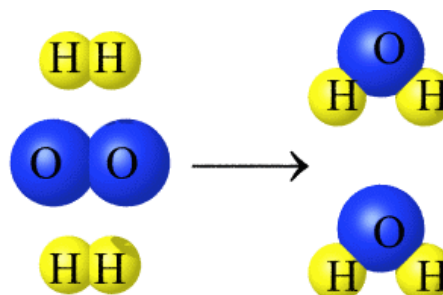


Рисунок 1.14 – Реакція між H₂ і O₂ з утворенням H₂O – підтвердження наслідку із закону збереження маси: кількість атомів кожного елемента, які містяться у вихідних речовинах, дорівнює кількості атомів цього елемента в продуктах реакції

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.

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 1

1.3.2 ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ

Сутність **закону сталості складу** (Пруст, 1801 р.) 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, оскільки в природі існує два типи сполук – зі сталим і зі змінним складом.

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

До них належать речовини, які за звичайних умов перебувають в газоподібному (CO_2 , NH_3 , NO , HCl) чи рідкому (H_2O , C_6H_6) стані або можуть бути легко переведені в них, а також кристалічні речовини з молекулярною структурою (I_2 , лід).

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

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 H_2O і у важкій воді D_2O масові частки Оксигену різняться.

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 (1808р.):

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.*

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.1.15):

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

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

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

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

Кількість речовини ν (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 **сталю Авогадро**.

Стала Авогадро позначається N_A і вказує на число частинок – структурних елементів речовини, кількість якої становить 1 моль і тому має розмірність моль^{-1} .

Отже, моль будь-яких структурних елементів – це така кількість речовини, що містить $6,02 \cdot 10^{23}$ частинок. Наприклад, 1 моль H_2O 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 SO_4^{2-} містить $6,02 \cdot 10^{23}$ йонів в 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 сталю Авогадро N_A залежністю:

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

Маса одного моля речовини називається **молярною масою** цієї речовини (рис.1.16), вона позначається через **M**.

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

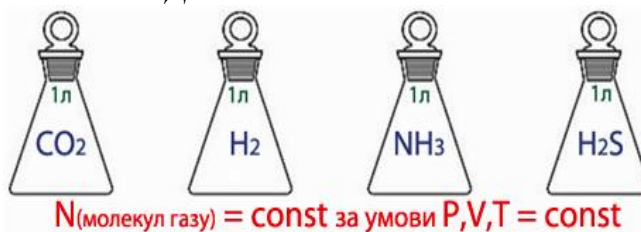


Рисунок 1.15 – Закон Авогадро

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

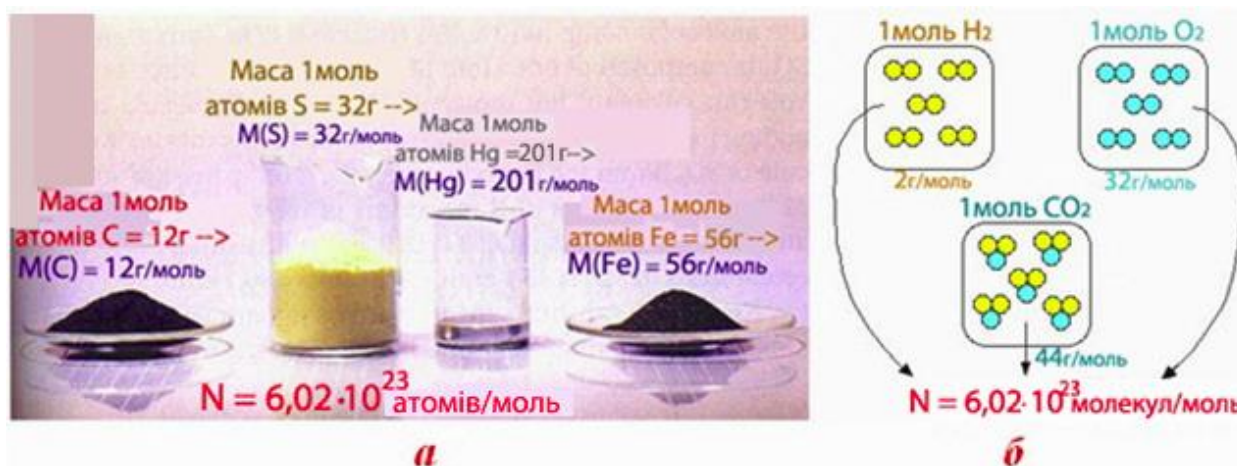


Рисунок 1.16 – Молярна маса речовини: а) $M(\text{атомів})$ – це маса одного моль ($6,02 \cdot 10^{23}$) атомів; б) $M(\text{молекул})$ – це маса одного моль ($6,02 \cdot 10^{23}$) молекул

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.

Закону Авогадро 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. Це пояснюється так. Як відомо, об'єм, що займає певна кількість речовини, обумовлюється трьома параметрами: числом складових частинок, 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 вже 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.

Дуже часто необхідно буває необхідним знати молярна маса повітря, яка обчислюється як і молярна маса будь-якої суміші газів з урахуванням об'ємної частки φ кожного газу:

$$M_{\text{суміші}} = \varphi_1 \cdot M_1 + \varphi_2 \cdot M_2 + \dots + \varphi_n \cdot M_n, \quad \varphi_i = \frac{V_i}{V_{\text{суміші}}}, \quad (1.3)$$

Об'ємні частки кисню і азоту в повітрі приблизно складають $\varphi(\text{O}_2) \approx 0,2$ (або 20%), $\varphi(\text{N}_2) \approx 0,8$ (або 80%). Тоді молярна маса повітря:

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

І Наслідок закону Авогадро:

Один моль будь-якого газу за нормальних умов (н.у.) займає об'єм приблизно 22,4 л ($0,0224 \text{ м}^3$).

Ця величина називається **молярним об'ємом**, позначається V_M і вимірюється у [л/моль] або [$\text{м}^3/\text{моль}$] (рис.1.17).

Нормальними умовами вважаються:

$$P = 101325 \text{ Па} (\sim 10^5 \text{ Па}) = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.}, \\ T = 273,15 \text{ К}, \text{ або } t = 0^\circ \text{C}.$$

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

$$V = \frac{M}{\rho}, \quad \text{або } V_M = \frac{M}{\rho} \quad (1.4)$$

де ρ – густина газу, [г/л], або [$\text{кг}/\text{м}^3$].

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 ν , молярною масою M , густиною ρ , 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** одного газу за іншим 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 інший (рис.1.28).

1.3.5 ОСНОВНІ ГАЗОВІ ЗАКОНИ

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

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

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

2. **Закон Гей-Люссака** (ізобаричний)

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

3. **Закон Шарля** (ізохоричний)

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**, що описується рівнянням Клапейрона:

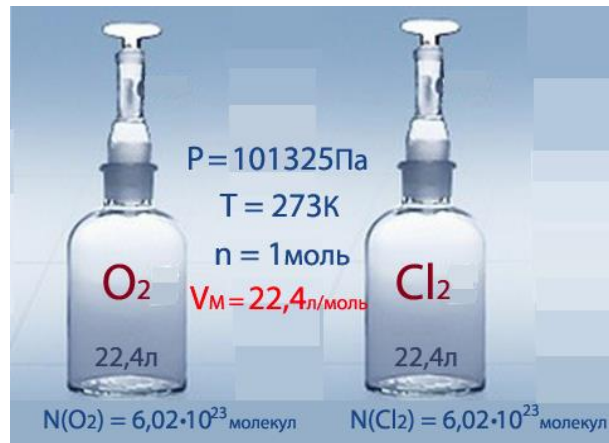


Рисунок 1.17 – Молярний об'єм газів: за н.у. $V_M = 22,4 \text{ л/моль}$

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

Залежність для *одного моля газу* була виведена Менделєєвим, тому називається рівнянням Менделєєва-Клапейрона. Воно містить постійну величину – **універсальну газову сталу** R (табл.1.2):

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

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 1.2 – Розрахунки значень універсальної газової сталої R

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

1.3.6 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 гідроксиду OH⁻ у кислотно-основних (або йоннообмінних) реакціях чи одному електрону в окисно-відновних реакціях.

Наприклад, еквівалентом нітратної (азотної) кислоти є реальна частинка – молекула HNO₃, що містить один йон H⁺; еквівалентом ортофосфатної (фосфорної) кислоти – умовна частинка, що відповідає 1/3 молекулі H₃PO₄, 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 H₃PO₄ буде умовна частинка, яка складає 1/2H₃PO₄, оскільки на один атом H припадає саме половина молекули H₃PO₄.

Отже, еквівалент – це фактично одна частка молекули, яка відповідає одному атому H чи йону H⁺ (рис.1.18).

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

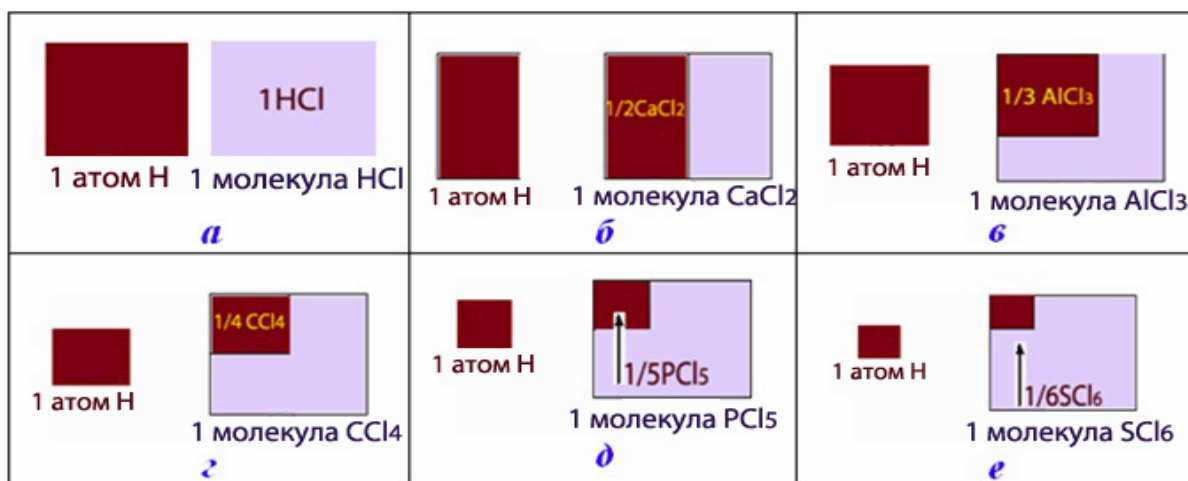


Рисунок 1.18 – Еквівалент і фактор еквівалентності: а) $f_E(\text{HCl}) = 1$; б) $f_E(\text{CaCl}_2) = 1/2$; в) $f_E(\text{AlCl}_3) = 1/3$; г) $f_E(\text{CCl}_4) = 1/4$; д) $f_E(\text{PCl}_5) = 1/5$; е) $f_E(\text{SCl}_6) = 1/6$. (Еквіваленти сполук забарвлені темним відтінком)

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

Таблиця 1.3 – Розрахунки фактора еквівалентності

Частинка	Фактор еквівалентності	Приклади
Елемент	$f_E = 1/V$, де V – валентність елемента	$f_E(\text{P в } \text{P}_2\text{O}_5) = 1/5$; $f_E(\text{C в } \text{CH}_4) = 1/4$
Проста сполука	$f_E = 1/\nu \cdot V$, де V – валентність елемента, ν – число атомів елемента (індекс у хімічній формулі)	$f_E(\text{H}_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$; $f_E(\text{O}_2) = 1/(2 \cdot 2) = 1/4$; $f_E(\text{Cl}_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$; $f_E(\text{O}_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$
Оксид	$f_E = 1/\nu \cdot V$, де V – валентність елемента, ν – число атомів елемента (індекс у хімічній формулі)	$f_E(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$; $f_E(\text{CrO}) = 1/(1 \cdot 2) = 1/2$; $f_E(\text{H}_2\text{O}) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$; $f_E(\text{P}_2\text{O}_5) = 1/(2 \cdot 5) = 1/10$
Кислота	$f_E = 1/n(\text{H}^+)$, де $\nu(\text{H}^+)$ – число атомів H, заміщених у ході реакції (основність кислоти)	$f_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/1 = 1$ (основність у реакції дорівнює 1) або $f_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ (основність дорівнює 2)
Основа	$f_E = 1/\nu(\text{OH}^-)$, де $\nu(\text{OH}^-)$ – число гідроксильних груп 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)
Сіль	$f_E = 1/\nu(\text{Me}) \cdot V(\text{Me}) = 1/\nu(\text{An}) \cdot V(\text{An})$, де $\nu(\text{Me})$ – число атомів металу, заміщених у ході реакції, $V(\text{Me})$ – валентність металу, $\nu(\text{An})$ – кількість заміщених кислотних залишків, $V(\text{An})$ – 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)
Йон	$f_E = 1/ z $ (OH^-), де $ z $ – заряд йона за абсолютною величиною	$f_E(\text{SO}_4^{2-}) = 1/2$; $f_E(\text{TiO}_2^{2+}) = 1/2$
Частинка в окисно-відновній реакції	$f_E = 1/\nu(\bar{e})$, 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. **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 VO^{3+} і SO_4^{2-} дорівнюють:

$$m_{\text{екв}}(\text{VO}^{3+}) = 68 / |+3| = 22,7 \text{ г/моль}, \quad m_{\text{екв}}(\text{SO}_4^{2-}) = 96 / |-2| = 48 \text{ г/моль};$$

6. **Еквівалентна маса бінарної сполуки** будь-якого елемента з Гідрогеном дорівнює відношенню молярної маси цієї сполуки до валентності елемента, наприклад:
7. **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:

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

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 і молярну масу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

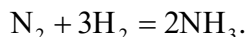
Розв'язок. Відносна молекулярна маса M_r обчислюється як сума відносних атомних мас елементів A_r з урахуванням кількості атомів кожного елемента:

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

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. Який об'єм займатиме амоніак, якщо відомо, що об'єм водню, з якого утворився NH_3 , становить 450 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 1.3. Для спалювання 5л невідомого газу витрачено 10л кисню. Внаслідок цього утворюється 9л вуглекислого газу і 5л азоту. Встановити формулу газу, вважаючи, що всі об'єми виміряні за однакових умов.

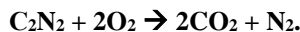
Розв'язок. Співвідношення об'ємів газів дає стехіометричні коефіцієнти:

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

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 1.4. Розрахувати кількість речовини сульфатної (сірчаної) кислоти і число молекул в 49г H_2SO_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 одного моля речовини (тобто $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул):

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

Тоді кількість речовини ν і 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 1.5. 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 ν і число молекул N газу в заданому об'ємі дорівнює:

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

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

Приклад 1.6. Маса зразка азоту становить 14г. 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 ($M = m/\nu$) знайдемо кількість речовини ($\nu = m/M$), звідки кількість речовини азоту:

$$\nu(\text{N}_2) = m(\text{N}_2)/M(\text{N}_2) = 14\text{г}/28\text{г/моль} = 0,5 \text{ моль}.$$

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

$$V(\text{N}_2) = \nu(\text{N}_2) \cdot V_M = 0,5 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 11,2 \text{ л}.$$

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

$$N(\text{молекул N}_2) = \nu(\text{N}_2) \cdot N_A = 0,5 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль} = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ молекул}.$$

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 1.7. 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 1.8. Об'єм газу H_2S , виміряний при температурі 17°C та тиску $98,64 \text{ кПа}$, становить $1,8 \text{ л}$. Розрахуйте густину H_2S 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:

$$\begin{aligned} \text{температура: } T &= 17 + 273 = 290 \text{ К}, \\ \text{тиск} \quad P &= 98,64 \text{ кПа} = 98640 \text{ Па}, \\ \text{об'єм} \quad V &= 1,8 \text{ л} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3. \end{aligned}$$

При цьому шукана маса газу H_2S буде виражатися у кг.

Отже, перетворимо рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$\begin{aligned} P \cdot V &= \frac{m}{M} R \cdot T, \quad \text{звідки } m = \frac{M \cdot P \cdot V}{R \cdot T} \\ M(\text{H}_2\text{S}) &= \frac{98640 \text{ Па} \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 34 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{290 \text{ К} \cdot 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг} = 2,5 \text{ г}. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \rho(\text{H}_2\text{S})_{\text{н.у.}} &= \frac{m}{V} = \frac{M}{V_m} = \frac{34 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,52 \text{ г/л}, \\ \rho(\text{H}_2\text{S}) &= \frac{m}{V} = \frac{2,5 \text{ г}}{1,8 \text{ л}} = 1,39 \text{ г/л}. \end{aligned}$$

Розрахунок густини H_2S можна також провести, використовуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$\begin{aligned} PV &= \frac{m}{M} RT \Rightarrow P = \frac{m}{V} RT \Rightarrow P = \frac{\rho RT}{M} \Rightarrow \\ \rho(\text{H}_2\text{S}) &= \frac{PM}{RT} = \frac{98640 \text{ Па} \cdot 34 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}}{8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 290 \text{ К}} = 1,39 \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

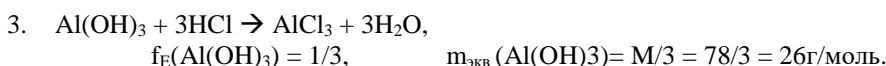
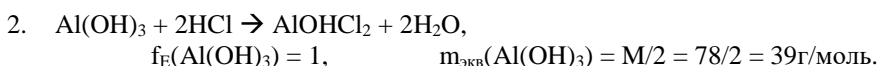
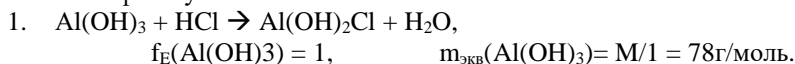
Приклад 1.9. Визначити фактор еквівалентності та еквівалентну масу нітрогену в сполуках: NH_3 , NO_2 , N_2O_5 , N_2O .

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

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

Приклад 1.10. Визначити еквіваленти і еквівалентні маси гідроксиду алюмінію у реакціях із гідрогенхлоридною 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ і кислоти, що позначається на величинах фактору еквівалентності та еквівалентної маси



Приклад 1.11. Внаслідок взаємодії карбонату двовалентного металу масою $3,00 \text{ г}$ з надлишком сульфатної (сірчаної) кислоти утворилось $4,08 \text{ г}$ 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:

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

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

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:

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

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

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

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

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 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 CaCO_3 і еквівалентний об'єм 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



1.5 ВИСНОВКИ

Наприкінці XIX – початку XX 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 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Охарактеризуйте основні положення атомно-молекулярного вчення, а також поняття: атом, молекула, хімічний елемент, проста і складна речовина, алотропія, ізотопія, ізобарія.

2. Чи співпадають хімічні і фізичні властивості молекул з фізичними і хімічними властивостями речовин? Відповідь аргументуйте.

3. Дайте розгорнуту характеристику фізичних величин, що використовуються в хімії: атомна одиниця маси, відносна атомна маса, відносна молекулярна маса, кількість речовини, молярна маса, молярний об'єм, відносна густина одного газу за іншим.
5. Який взаємозв'язок є між значеннями відносної молекулярної маси і молярної маси?
6. Чи є закон збереження маси універсальним законом природи? Аргументуйте межі його застосування при хімічних розрахунках.
7. За якою ознакою можна віднести ту чи іншу сполуку до дальтонідів або до бертолідів? У чому суть закону сталості складу?
8. Як за допомогою закону об'ємних співвідношень можна встановити реакційні об'єми газів?
9. У якому агрегатному стані та чому речовини підлягають закону Авогадро? Як пояснити з точки зору атомно-молекулярного вчення те, що при високому тиску і низькій температурі газу не підлягають закону Авогадро?
10. Охарактеризуйте поняття: кількість речовини, моль, стала Авогадро.
11. Сформулюйте в прокоментуйте наслідки закону Авогадро.
12. Чим пояснити, що різні газу за однакових умов мають приблизно однаковий молярний об'єм?
13. Від яких параметрів залежить значення і розмірність універсальної газової сталої R ?
14. Охарактеризуйте поняття: еквівалент, фактор еквівалентності, еквівалентна маса, кількість еквівалентів, еквівалентний об'єм.
15. У чому сутність закону еквівалентів?

Лекція 2 ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ

1. Поняття про хімічні реакції
2. Класифікація хімічних реакцій
3. Загальні уявлення про окисно-відновні процеси. Ступінь окиснення.
4. Відновлювальна та окиснювальна здатність речовин
 - 4.1 Типові відновники
 - 4.2 Типові окисники
 - 4.3 Окисно-відновна двоїстість
5. Рівняння окисно-відновних реакцій
 - 5.1 Метод електронного балансу
 - 5.2 Типи окисно-відновних реакцій
6. Розв'язання типових задач
7. Висновки
8. Питання для самоперевірки

2.1 ПОНЯТТЯ ПРО ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

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.2.1а). Перед формулами всіх речовин проставляють необхідні *стехіометричні коефіцієнти* (2.1б), за допомогою яких зрівнюють кількості атомів кожного елемента зліва і справа.



Рисунок 2.1 – 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. 2.1а). При цьому розриваються зв'язки між атомами С і Н у молекулі метану і між атомами Оксигену в молекулі кисню. На рис. 2.1а 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.

2.2 КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Різноманітність хімічних реакцій, кількість яких не піддається підрахункам, неможливо охопити єдиною універсальною класифікацією, тому існує декілька класифікацій, в яких реакції поділяються на окремі групи за певними спільними ознаками (рис.2.2).



Для хімічних процесів між неорганічними реагентами найчастіше використовуються такі класифікації.

1. 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.2.3). У загальному вигляді:

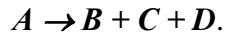
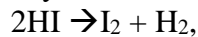


Рисунок 2.3 – Реакції розкладу

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



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



- *реакції сполучення*, в яких з декількох речовин відносно простого складу утворюється одна складніша речовина (рис.2.4):

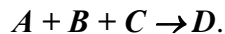


Рисунок 2.4 – Реакції сполучення

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.2.5):

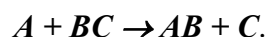




Рисунок 2.5 – Реакції заміщення

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. 2.6):

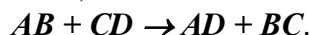
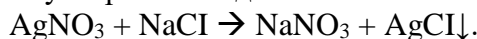
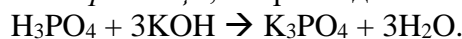


Рисунок 2.6 – Реакції обміну

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

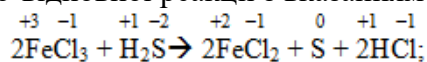


Іншими поширеними взаємодіями, що належать до реакцій обміну, вважаються *реакції нейтралізації*, наприклад:

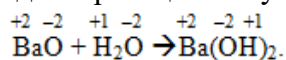


2. За ознакою *зміни валентних станів* атомів виділяють

- *окисно-відновні реакції*, під час яких відбувається змінювання ступенів окиснення у атомів одного чи декількох вихідних речовин. Цей тип реакцій докладно буде розглядатися пізніше, а тут ми обмежимося тільки прикладом окисно-відновної реакції з вказанням ступенів окиснення:

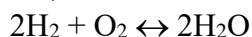


- *реакції невалентних перетворень*, в процесі яких змінюється тільки склад речовин, а електронні оболонки окремих атомів залишаються незмінними, а отже й *ступені окиснення* в атомах всіх елементів не змінюються. Типовими випадками реакцій невалентних перетворень є реакції обміну, а також деякі реакції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

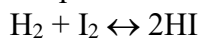


3. Залежно від напрямку перебігу реакції поділяються на

- *оборотні*, при яких протікання прямої і зворотної реакції може відбуватися або одночасно, або за певних умов, наприклад, реакція



при температурі 800-1500⁰С протікає в прямому напрямку, а при 3000-4000⁰С – у зворотному. А для реакції



при 300-400⁰С характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку (рис.2.7).

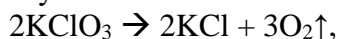
Слід пам'ятати, що при запису оборотних реакцій замість знаків рівності чи стрілочки (= чи →) ставлять дві стрілки, напрямлені у протилежні боки (↔ або ⇌).



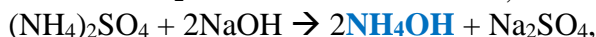
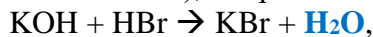
Рисунок 2.7 – Оборотні реакції

- *необоротні*, що йдуть в одному напрямку до повного витрачання хоча б одного з реагентів. Як правило, необоротні реакції мають одну з таких ознак (рис.2.8):

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



b) утворюються малодисоційовані сполуки (тобто слабкі електроліти: вода, слабка кислота чи слабка основа), наприклад:



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

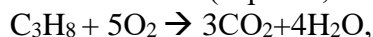


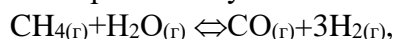


Рисунок 2.8 – Ознаки необоротних реакцій

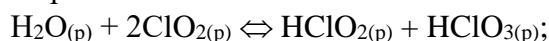
ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІКИ 1 і 2

4. За **агрегатним чи фазовим станом** реакції поділяються на такі групи (рис.2.9):

- **гомогенні**, при яких речовини, що містяться в системі, відокремлюються одна від одної межною поверхнею. 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:



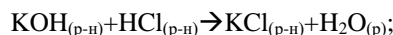
чи реакція розчинення рідкого хлор(IV) оксиду з утворенням суміші хлоритної та хлоратної кислот:



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

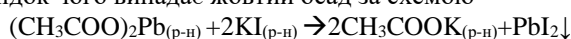


Рисунок 2.9 – Приклади реакцій: а) гомогенна реакція між розчином лугу і хлоридною кислотою (розове забарвлення зумовлене додаванням фенолфталеїну)



б) гетерогенна реакція $\text{HCl}_{(\text{p-n})} + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{p-n})} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{\uparrow(\text{парі})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})};$

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



ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІКИ 3 і 4

5. За характером **енергетичної дії** виділяють такі реакції:

- *термохімічні*, які супроводжуються тепловим ефектом, тобто енергія підводиться чи відводиться у формі теплоти (рис.2.10). 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 температури, тобто при поглинанні значної кількості теплоти:

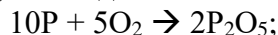


ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 5

- *фотохімічні*, які відбуваються під дією світла чи супроводжуються випромінюванням світлової енергії (рис.2.11). Прикладом фотохімічної реакції може бути хлорування метану при опромінуванні світлом



чи окиснення фосфору, внаслідок чого спостерігається свічіння:



ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІКИ 6



a



б

Рисунок 2.10 – Термохімічні реакції: а) екзотермічна реакція згорання бутану: $2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O, \Delta H < 0$; б) ендотермічна реакція амоніаку з щавлевою кислотою $2NH_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow (NH_4)_2C_2O_4, \Delta H > 0$



Рисунок 2.11 – Приклад фотохімічної реакції при взаємодії складної органічної сполуки люминолу $C_8H_7N_3O_2$ з окисником у лужному середовищі

- *електрохімічні*, які протікають під впливом електричної енергії або самі є джерелом електричного струму (рис.2.12). Електрохімічні реакції відбуваються в гальванічних елементах, при електролізі та при корозії металів.

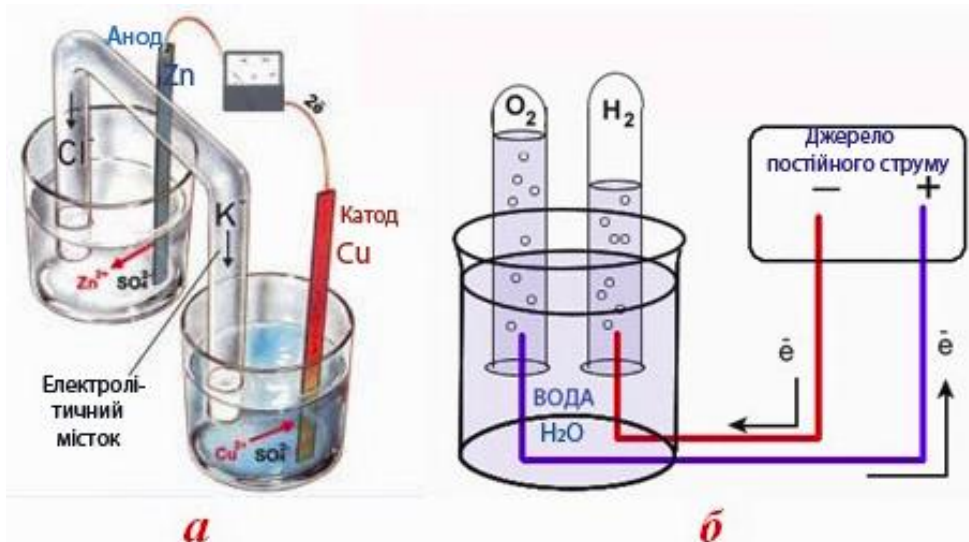
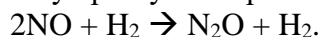


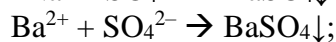
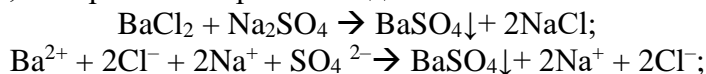
Рисунок 2.12 – Електрохімічні реакції: а) в гальванічному елементі внаслідок хімічної реакції виникає електричний струм; б) при електролізі під дією електричного струму відбувається перебіг хімічної реакції

6. Залежно від природи реагуючих частинок реакції можуть бути

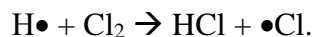
- *молекулярними*, при яких взаємодія між речовинами проходить внаслідок зіткнення окремих молекул реагуючих речовин, наприклад:



- *іонними*, які протікають при взаємодії між йонами:

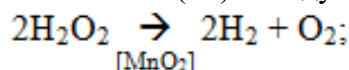


- *радикальними*, при яких однією з взаємодіючих частинок є радикал. Радикали при запису позначають за допомогою точки поруч з формулою (•), наприклад:

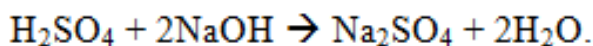
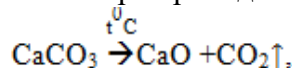


7. За наявності *стороннього впливу на швидкість реакції* вони поділяються на

- *каталітичні*, що протікають у присутності каталізаторів – спеціальних речовин, які прискорюють реакцію, наприклад, розкладання 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 NH_3 із N_2 і 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 протікають 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 медичні препарати, багато пластмас, поліетилен тощо). Хімічні реакції дозволяють синтезувати нові, невідомі у природі речовини, необхідні для життєдіяльності людини.

2.3 ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ. СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ

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 являють собою особливий вид хімічної взаємодії – окисно-відновні реакції.

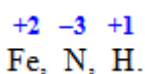
Окисно-відновні реакції – це хімічні реакції, які відбуваються зі зміною ступенів окиснення елементів.

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 при роботі ТЕЦ і двигунів внутрішнього згоряння, виробництві певних речовин.

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.

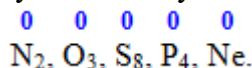
При цьому знак заряду гіпотетичного йона встановлюється з урахуванням полярності ковалентного зв'язку та зміщення спільних електронних пар у бік атома більш електронегативного елемента, який набуває від'ємного ступеня окиснення, а атом з меншою електронегативністю – додатного. Ступінь окиснення записується 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, Mg^{2+} , Cl^- , PO_4^{3-} .

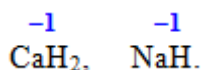
Визначаються ступені окиснення атомів у сполуках, виходячи з **певних правил**.

1. Атоми елементів у простій сполуці мають нульовий ступінь окиснення:

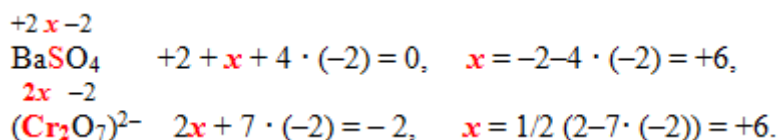


2. Ступінь окиснення кисню у складних сполуках дорівнює -2 , за винятком пероксидів ($\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$), озонідів ($\text{KO}_3^{-1/3}$), надпероксидів ($\text{K}_2\text{O}_4^{-1/2}$), оксиген фторидів (O^{+2}F_2 , $\text{O}_2^{+1}\text{F}_2$).

3. Гідроген у складних сполуках має ступінь окиснення $+1$, крім гідридів активних металів:



4. Флуор, як найбільш електронегативний елемент, у складних сполуках завжди виявляє ступінь окиснення -1 .
5. Ступінь окиснення лужних металів у складних сполуках дорівнює $+1$, а лужноземельних $+2$.
6. У нейтральних молекулах та кристалах алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю (рис. 2.13а), а у будь-якому йоні – заряду йона (рис.2.13б). Виходячи з цього, визначаються ступені окиснення атомів усіх елементів у молекулі або йоні. Наприклад, ступені окиснення атомів S і Cr в молекулі BaSO_4 та йоні $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ можна обчислити за методом простих алгебраїчних рівнянь з одним невідомим:



The diagram is divided into two columns, labeled 'а' and 'б'. Each column shows three steps for determining oxidation states using ball-and-stick models.

Column а (CO₂):

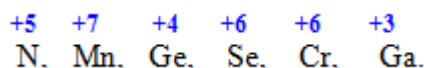
- Крок I:** Σ(ст.ок. всіх атомів в мол.-лі) = 0. Model shows one Carbon (C) atom and two Oxygen (O) atoms. Equation: C = 0.
- Крок II:** Записати відомі ст.ок. Model shows Oxygen atoms with -2 written above them. Equation: $-2 \quad -2 \quad \text{C} = 0$.
- Крок III:** Визначити невідомий ст.ок. Model shows Oxygen atoms with -2 and Carbon with $+4$ written above them. Equation: $-2 \quad +4 \quad -2 \quad \text{C} = 0$.

Column б (SO₄²⁻):

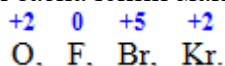
- Крок I:** Σ(ст.ок. всіх атомів в йоні) = Z (заряд йона). Model shows one Sulfur (S) atom and four Oxygen (O) atoms. Equation: S = -2.
- Крок II:** Записати відомі ст.ок. Model shows Oxygen atoms with -2 written above them. Equation: $-2 \quad -2 \quad -2 \quad -2 \quad \text{S} = -2$.
- Крок III:** Обчислити невідомий ст.ок. Model shows Sulfur with $+6$ and Oxygen atoms with -2 written above them. Equation: $+6 \quad -2 \quad -2 \quad -2 \quad -2 \quad \text{S} = -2$.

Рисунок 3.13 – Схема алгоритму визначення невідомого ступеню окиснення на прикладі молекули CO_2 та йона SO_4^{2-}

7. **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. 2.14), а також такі p-елементи, над символами яких зазначений максимальний ступінь окиснення:



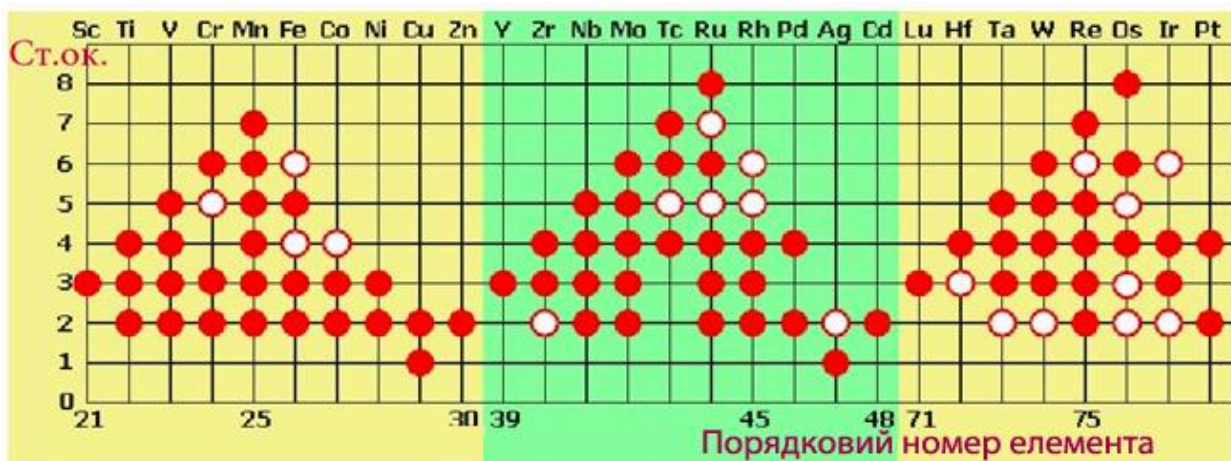
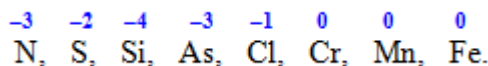
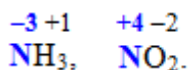


Рисунок 2.14 – Ступені окиснення d-елементів

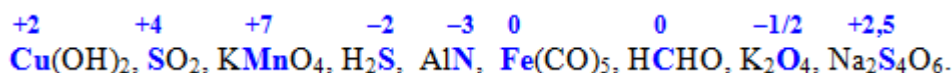
8. **Нижчий (мінімальний) ступінь** окиснення для атомів елементів IVA-VIIA-підгруп розраховується із співвідношення: $min.ст.ок. = (№\text{ групи} - 8)$, наприклад, Селен є елементом VIA-підгрупи, тому його нижчий ступінь окиснення: $6-8=-2$. Для d-елементів нижчий ступінь окиснення дорівнює нулю. Приклади мінімальних ступенів окиснення деяких елементів:



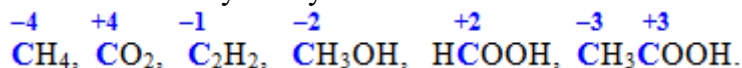
Розглянемо деякі особливості визначення ступеня окиснення на прикладі сполук NH_3 і NO_2 . В амоніаку н азот має негативний ступінь окиснення як більш електронегативний елемент порівняно з водородом (значення електронегативностей цих елементів складають: $\chi_N=3,0$ і $\chi_H=2,1$). У азот (IV) оксиді більш електронегативним є Оксиген ($\chi_O=3,5$, $\chi_N=3,0$), тому атом N набуває вже позитивного 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



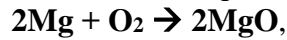
Ступінь окиснення також не має нічого спільного з дійсним, або ефективним зарядом атомів у сполуках. Наприклад, у сполуках $Cr^{+3}Cl_3$ і $K_2Cr^{+6}O_4$ атоми хрому (+3) і хрому (+6) мають ефективні заряди відповідно +1,2 і 0,2.

Необхідно пам'ятати, що ступінь окиснення є поняттям умовним і певною мірою формальним, однак широко використовується при вивченні окисно-відновних властивостей речовин і при розрахунках коефіцієнтів у окисно-відновних реакціях.

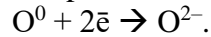
В окисно-відновних реакціях змінювання ступенів окиснення зумовлене зміщенням електронів від атомів одного елемента до атомів іншого, але формально це зміщення може вважатися повним переходом електронів від атомів одного елемента до атомів іншого, наприклад:



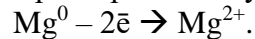
Розглянемо горіння металевого магнію за рівнянням



яке супроводжується переходом двох електронів атома магнію до атома кисню, внаслідок чого утворюються негативно заряджені йони кисню, які набувають стабільної електронної конфігурації $2s^2 2p^6$:

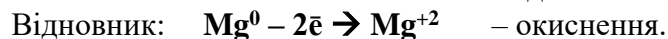
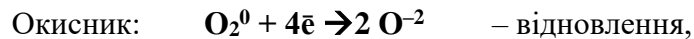


Атом магнію після віддавання двох $4s$ -електронів теж набуває стабільної електронної конфігурації ($2s^2 2p^6$), перетворюючись у позитивний йон:



*Процес віддавання атомом електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення, називається **окиснення**, а процес приєднання електронів, при якому ступінь окиснення зменшується, – **відновлення**. Речовина, що містить атоми елемента, які приєднують електрони і зменшують свій ступінь окиснення, називається **окисник**, а речовина, атоми елемента якої віддають електрони і підвищують свій ступінь окиснення, називається **відновник**.*

Отже, для розглянутої реакції горіння магнію речовиною-окисником є кисень, якій відновлюється внаслідок реакції, а речовиною-відновником – магній, який піддається окисненню:



ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 7

Підвищення ступеню окиснення при віддаванні електронів і зниження ступеню окиснення при їх приєднанні зручно уявити, користуючись графічною шкалою (рис. 2.14) і пам'ятаючи про негативний заряд самих електронів.

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. 2.16).

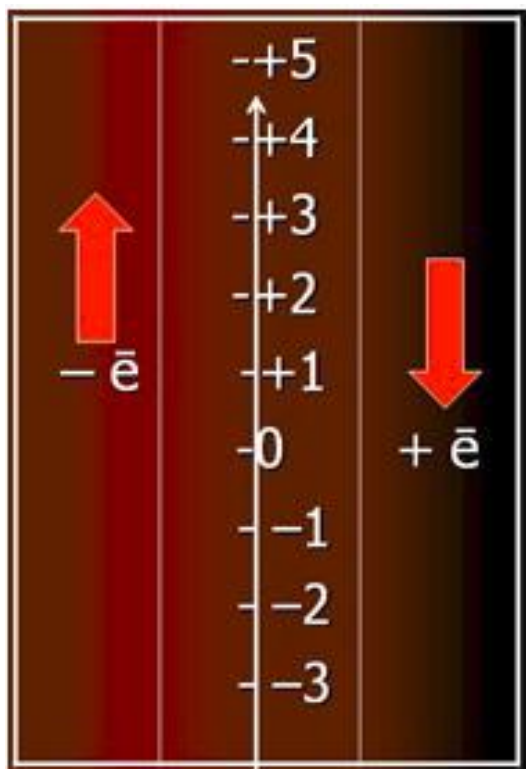


Рисунок 2.15 – Підвищення та зниження ступеню окиснення



Рисунок 2.16 – Взаємозалежність процесів окиснення та відновлення

2.4 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.

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*).

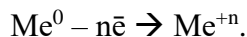
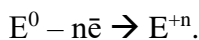
2.4.1 ТИПОВІ ВІДНОВНИКИ

До типових відновників належать такі групи сполук.

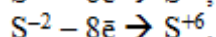
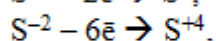
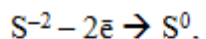
1. *Нейтральні атоми*, на зовнішньому рівні яких міститься невелика кількість електронів (1-4): метали та деякі неметали (H₂, B, C, Si). У цій групі відновників особливо важливими є метали ІА-, ІА-підгруп, Al, Zn, Fe, а також лантаноїди і актиноїди. *Відновні властивості металів у реакціях, що протікають 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, H₂, Cu, Hg, Ag, Pb, Au.

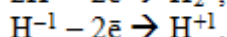
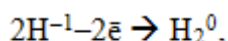
У хімічних реакціях неметали E⁰ і метали Me⁰ віддають електрони і окиснюються за схемою:



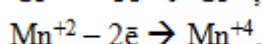
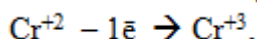
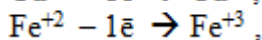
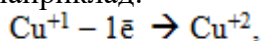
2. *Негативно заряджені йони неметалів Eⁿ⁻*, які здатні віддавати не тільки надлишкові електрони, але і власні електрони зі свого зовнішнього електронного шару. Наприклад, сульфід-іон може окиснюватися до вільної сірки і до більш високих ступенів окиснення:



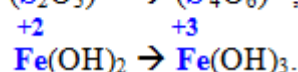
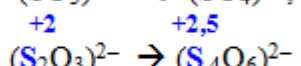
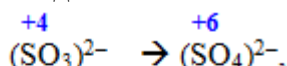
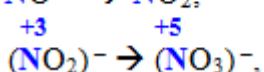
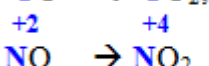
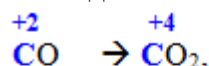
При однаковому негативному заряді відновна властивість йонів зростає із збільшенням атомного радіуса. Так, серед галогенід-іонів відновні властивості посилюються в ряді: Cl⁻¹, Br⁻¹, I⁻¹. *Флуорид-іон F⁻¹ відновних властивостей взагалі не виявляє.* До цієї ж групи відновників належать також гідриди лужних та лужноземельних металів (NaH, CaH₂), що містять гідрид-іон H⁻¹, який легко окиснюється:



3. *Йони деяких металів у низьких ступенях окиснення*, які здатні виявляти і більш високі ступені окиснення, наприклад:



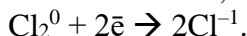
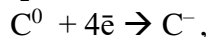
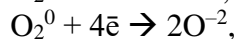
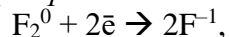
4. *Складні йони або молекули*, що містять атоми у проміжних ступенях окиснення, теж виявляють відновні властивості, наприклад:



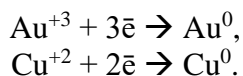
2.4.2 ТИПОВІ ОКИСНИКИ

До типових окисників належать такі групи сполук.

1. *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.*

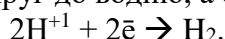


2. Позитивно заряджені йони металів, які здатні приєднувати електрони і відновлюватися. Окисні властивості йонів металів у реакціях, що перебігають у водних розчинах, зменшуються від кінця ряду напруг до його початку, тобто найсильнішим окисником серед позитивно заряджених йонів металів є катіони аурому (+3):

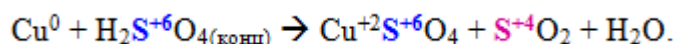
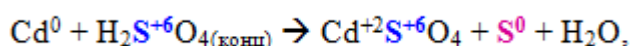
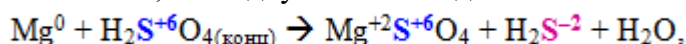


Якщо металу притаманні змінні ступені окиснення, то його окиснювальна властивість тим сильніша, чим вищий ступінь окиснення виявляють атоми металу. Наприклад, Cu^{3+} є більш сильним окисником, ніж Cu^{2+} .

3. Позитивно заряджені йони Гідрогену H^+ , що містяться у розчинах неокиснювальних кислот (наприклад: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розв})}$, H_3PO_4 , HCl , HBr , H_2S , органічні кислоти), виявляють окисні властивості, тому можуть окиснювати метали, які стоять у ряді напруг до водню, а самі при цьому відновлюються:



4. Складні молекули чи йони, що містять атоми елементів у максимальному (або достатньо високому) ступені окиснення: концентровані H_2SO_4 і HNO_3 та їх солі; ClO_3^- , MnO_4^- , MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ тощо. При цьому глибина і характер відновлення залежать від умов реакції: типу відновника, концентрації реагенту, 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 H_2SO_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: N^{+2}O , N^{+1}_2O , N^0_2 , N^{-3}H_3 (або $\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{N}^{+5}\text{O}_3$, якщо HNO_3 береться у надлишковій кількості). У цьому випадку спостерігається зворотна залежність: чим активніший метал і чим сильніше розведена кислота HNO_3 , тим глибше вона відновлюється.

Характер відновлення перманганат-іону залежить від середовища (рис.9.5): в кислому MnO_4^- відновлюється до Mn^{+2} , у нейтральному – до Mn^{+4} , у лужному – до Mn^{+6} .





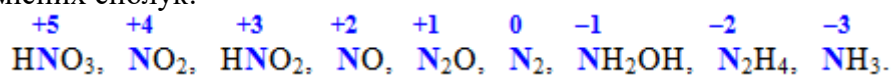
Окисник	Середовище	Відновлена форма	Забарвлення продукта
$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ або в йонній формі MnO_4^- 	Кисле середовище, зумовлене наявністю іонів H^+ (H_2SO_4)	Mn^{+2} (MnSO_4)	Безбарвний розчин 
	Нейтральне середовище, зумовлене наявністю H_2O	MnO_2	Бурий осад 
	Лужне середовище, зумовлене іонами OH^- (KOH , NaOH)	MnO_4^{2-} (K_2MnO_4)	Зелений розчин 

Рисунок 9.5 – Характер відновлення калій перманганату KMnO_4 залежно від кислотності середовища у розчині

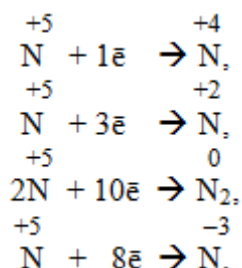
ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 8

2.4.3 ОКИСНО-ВІДНОВНА ДВОЇСТІТЬ

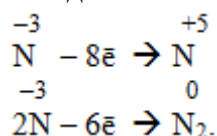
Ступінь окиснення атомів певного елемента у конкретній сполуці суттєво впливає на окисно-відновні властивості. При підвищенні ступеня окиснення збільшується окиснювальна здатність атомів елемента, а при зниженні – навпаки, посилюються відновлювальні властивості. Для прикладу розглянемо ряд нітрогеновмісних сполук:



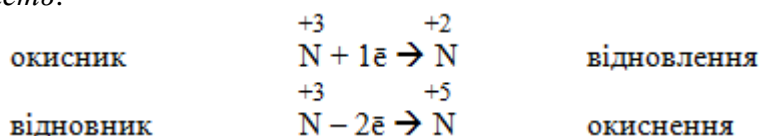
Нітратна кислота HNO_3 , в якій нітроген (+5) виявляє максимальний ступінь окиснення, характеризується лише окисними властивостями і може тільки відновлюватися за однією із схем:



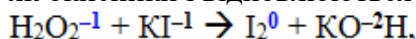
Амоніак NH_3 містить атоми нітрогену (-3) у мінімальному ступені окиснення, тому він може бути лише відновником і здатний тільки окиснюватися, наприклад:



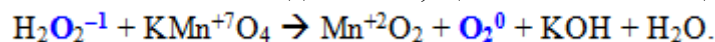
Сполуки, в яких N перебуває у проміжних ступенях окиснення (від $+4$ до -2), залежно від умов можуть виявляти як окисний, так і відновний характер, тобто окисно-відновну двоїстість:



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, H_2O_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:



ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 9,

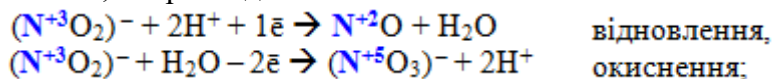
або відео на YouTube

<http://www.youtube.com/watch?v=IHTwyYKoYaw>

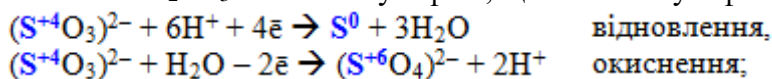
Відновлення гідрогенпероксиду H_2O_2 калій перманганатом KMnO_4 .

Аналогічні властивості характерні і для багатьох інших сполук:

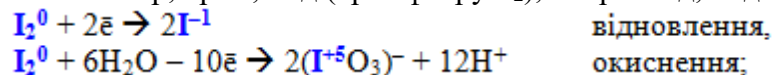
- нітритна (азотиста) кислота HNO_2 та її солі нітриту, до складу яких входить нітрит-іон NO_2^- , наприклад:



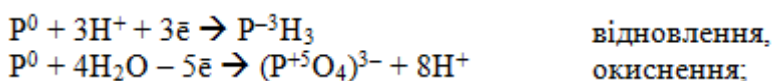
- сульфитна кислота H_2SO_3 та її солі сульфіти, що містять сульфит-аніон SO_3^{2-} :



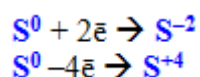
- вільні галогени хлор, бром, йод (крім фтору F_2), наприклад, йод:



- фосфор:



- сірка:



відновлення,
окиснення.

Отже, підсумовуючи розглянуті відомості про окисники та відновники, можна зробити загальний висновок:

Атоми елементів, що мають **вищий (максимальний) ступінь окиснення**, можуть лише приймати електрони і тому в окисно-відновних реакціях виявляють виключно окиснювальні властивості. Наприклад: $HN^{+5}O_3$, $HCl^{+7}O_4$, $H_2S^{+6}O_4$, $KMn^{+7}O_4$, $K_2Cr^{+6}_2O_7$

Атоми елементів що мають **нижчий (мінімальний) ступінь окиснення**, можуть лише віддавати електрони і тому виявляють тільки відновлювальні властивості. Наприклад: Mg^0 , Al^0 , Fe^0 , $N^{-3}H_3$, H_2S^{-2} , HCl^{-1} .

Атоми елементів, які мають **проміжний ступінь окиснення**, можуть як приймати електрони, так і віддавати їх, тому залежно від умов здатні виявляти **окисно-відновна двоїстість**, тобто мати як окиснювальні, так і відновлювальні властивості. Наприклад: N^{+2} , N^0 , N^{+4} , S^{+4} , O^{-1} .

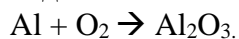
2.5 РІВНЯННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

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.

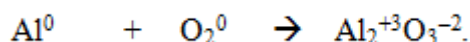
При складанні окисно-відновних реакцій застосовують два методи: електронного балансу та йонно-електронний. Обидва методи ґрунтуються на умові: *в окисно-відновних реакціях кількість електронів, що віддає відновник, повинна дорівнювати кількості електронів, яку приймає окисник.*

2.5.1 МЕТОД ЕЛЕКТРОННОГО БАЛАНСУ

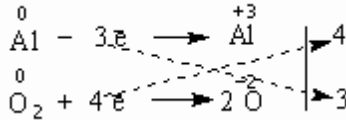
Досить велику кількість окисно-відновних реакцій неможливо урівняти простим підбором коефіцієнтів, тому частіше звертаються до *метода електронного балансу*. Для прикладу запишемо схему взаємодії між алюмінієм і киснем:



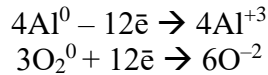
Оскільки баланс – це рівність, необхідно зрівняти кількість електронів, що віддає відновник, з кількістю електронів, що приєднує окисник. Для цього спочатку визначають ступені окиснення елементів до і після реакції:



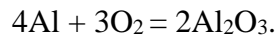
З порівняння ступенів окиснення видно, що атоми Al віддають електрони і набувають позитивного ступеня окиснення, а атоми O, навпаки, приєднують електрони і набувають негативного ступеня окиснення. Щоб одержати ступінь окиснення +3, атом алюмінію повинний віддати три електрони, а двом атомам кисню для 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:

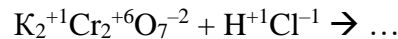


Отже, електронний баланс досягнуто і одночасно зрівнялися кількості атомів кожного елемента до і після реакції. Після цього одержані коефіцієнти переносять у рівняння реакції:

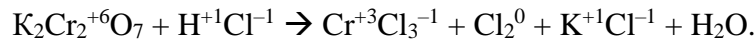


Алгоритм методу електронного балансу розглянемо докладніше на іншому прикладі – взаємодії калій дихромату з концентрованою соляною (хлоридною) кислотою.

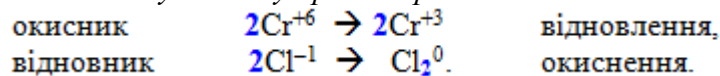
1. Записують у молекулярній формі реагуючі речовини, вказуючи ступені окиснення всіх елементів:



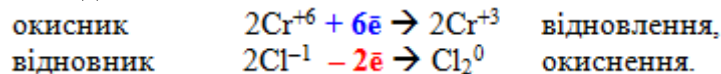
2. Визначають, яка сполука виступатиме у ролі окисника, а яка – відновника. У наведеному прикладі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ містить хром (+6) у максимальному ступені окиснення, тому він може бути тільки окисником, який у кислому середовищі звичайно відновляється до Cr^{+3} . А сполука HCl , в якій хлор (–1) виявляє мінімальний ступень окиснення, буде відновником. Найімовірніше, що хлор (–1) окиснюється до вільного хлору. Очевидно, що продуктами реакції будуть такі речовини:



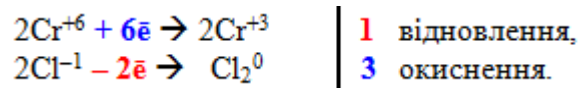
3. Зазначають елементи із змінними ступенями окиснення, вказуючи елемент-окисник і елемент-відновник. При цьому враховують кількість атомів кожного елемента, що міститься у сполуці. Оскільки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ має два атоми хрому (+6), то згідно із законом збереження маси і утворюватися 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:*



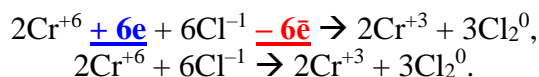
4. Розраховують загальні кількості електронів, що приймають атоми окисника і віддають атоми відновника:



5. 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:



6. Помножують кожний член обох напірреакцій на знайдені основні коефіцієнти. Після цього складають рівняння напівреакцій та скорочують кількість електронів:



7. Переносять одержані коефіцієнти у схему окисно-відновної реакції:



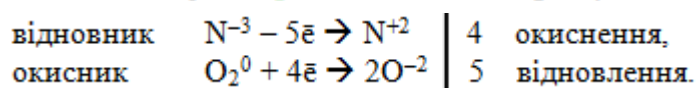
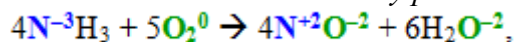
8. Визначають коефіцієнти для тих речовин, атоми яких не змінили своїх ступенів окиснення. Слід звернути увагу, що не всі атоми хлору хлоридної кислоти відновлюються до Cl_2 , частина їх витрачається на утворення солей CrCl_3 і KCl , тому коефіцієнт перед HCl повинен урахувувати й ті атоми хлору, які не змінили ступеня окиснення:



2.5.2 ТИПИ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Окисно-відновні реакції поділяють на три основні типи.

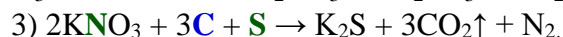
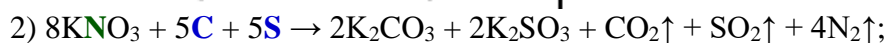
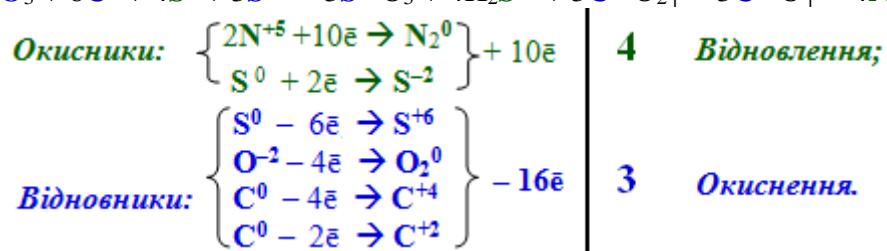
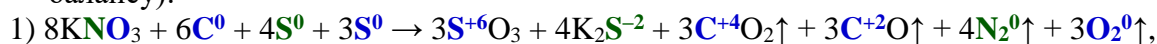
1. **Міжмолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу різних сполук, наприклад:



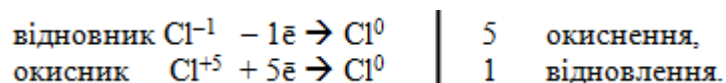
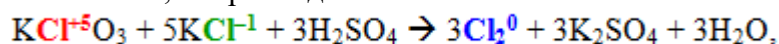
Досить часто міжмолекулярні реакції проходять за участю декількох окисників чи відновників, що необхідно урахувувати при складанні електронного балансу. Наприклад, при вибуху чорного пороху одночасно відбуваються три реакції (в рівняннях відновники виділені синім, а окисники – зеленим шрифтом).

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 10

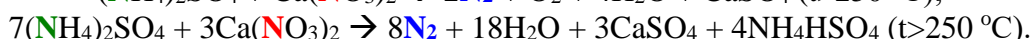
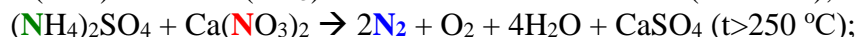
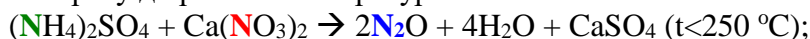
При горінні чорного пороху одночасно проходять декілька окисно-відновних реакцій (для однієї з них наведені всі рівняння електронного балансу):



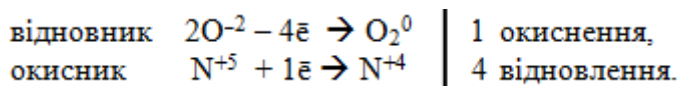
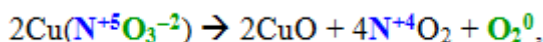
Як частинний випадок типу міжмолекулярних окисно-відновних реакцій розглядають **міжмолекулярна комутація** – тобто такі реакції, що проходять між різними речовинами, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення, наприклад:



Міжмолекулярна конмутація проходить і при нагріванні амоній сульфату і кальцій нітрату до різних температур:



2. **Внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу однієї сполуки, наприклад:

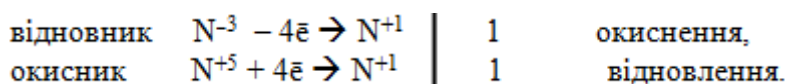
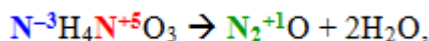


Яскравим прикладом внутрішньомолекулярного типу окисно-відновних реакцій є розклад амоній дихромату; при цьому окисник (Cr^{+6}) і відновник (N^{-3}) входять до складу однієї сполуки:

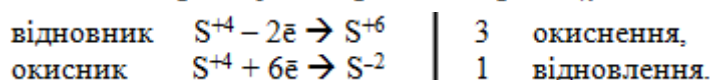
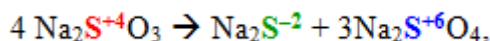


ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 11

До цього типу належать і реакції **внутрішньомолекулярна конмутація** – 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 ітрогену перебувають у різних ступенях окиснення. Залежно від умов реакція може проходити по-різному. При температурі близько 200°C вона перебігає за схемою:



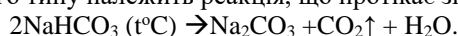
3. **Диспропорціонування** (або **дисмутація**) – окисно-відновні реакції, які супроводжуються одночасним зменшенням і збільшенням ступеня окиснення атомів одного й того ж самого елемента, що входить до складу молекул однієї сполуки. Реакціям диспропорціонування підлягають лише речовини, що містять атоми елемента у проміжному ступені окиснення, наприклад:



ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 6

2.6 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Приклад 2.1. 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 розкладання. Оскільки ступені окиснення у атомів не змінюються, то це реакція невалентних перетворень. 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 2.2. Визначити ступені окиснення елементів в сполуках: NH_3 , NO_2 , HNO_3 , $Na_3HP_2O_7$.

Розв'язок. В амоніаку 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: $N^{-3}H^{+1}_3$.

У нітроген (IV) оксиді NO_2 ступінь окиснення кисену 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: $N^{+4}O_2^{-2}$.

В нітратній кислоті HNO_3 ступені окиснення гідрогену і кисену дорівнюють відповідно $+1$ і -2 , а ступінь окиснення нітрогену позначимо через x : $H^{+1}N^xO^{-2}_3$. Сумарний ступінь окиснення на трьох атомах кисену дорівнює: $-2 \cdot 3 = -6$, тоді підрахуємо ступінь окиснення нітрогену: $+1 + x - 6 = 0$, звідки $x = +5$. Одержали: $H^{+1}N^{+5}O^{-2}_3$.

У натрій гідрогендифосфаті $Na_3HP_2O_7$ постійні ступені окиснення виявляють елементи натрій Na ($+1$), гідроген H ($+1$), оксиген 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: $Na_3^{+1}H^{+1}P_2^{+5}O_7^{-2}$.

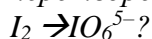
Приклад 2.3. Визначити ступені окиснення елементів у йонах: NH_4^+ , NO_3^- , $P_2O_7^{4-}$.

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 NH_4^+ маємо: $x + 4 \cdot (+1) = +1$, звідки $x = -3$.

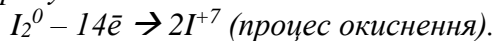
Аналогічно знаходимо ступені окиснення в інших йонах. В NO_3^- : $x + 3 \cdot (-2) = -1$, звідки $x = +5$.

В $P_2O_7^{4-}$: $2x + 4 \cdot (-2) = -4$, звідки $2x = +4$, $x = +2$. Таким чином одержали: $(N^{-3}H_4^{+1})^+$, $(N^{+5}O_3^{-2})^-$, $(P_2^{+5}O_7^{-2})^{4-}$.

Приклад 2.4. Який процес – окиснення чи відновлення – відбувається внаслідок перетворення

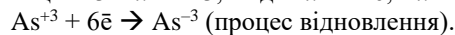


Розв'язок. Для відповіді визначаємо ступені окиснення йоду в I_2 та йоні IO_6^{5-} . Вони дорівнюють відповідно 0 і $+7$. Видно, що атоми йоду підвищили ступінь окиснення, отже, I_2 окислився і втратив електрони. Зважаючи на кількість атомів у простій речовини, при складанні напівреакції необхідно подвоїти кількість електронів і кількість атомів йоду в продукті.

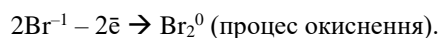


Приклад 2.5. Заповнити пропуски у напівреакціях: а) $As^{+3} \dots e^- \rightarrow As^{-3}$; б) $2Br^{-1} - 2e^- \rightarrow \dots$

Розв'язок. а) У правій та лівій частинах електронного рівняння ($As^{+3} \dots e^- \rightarrow As^{-3}$) 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:



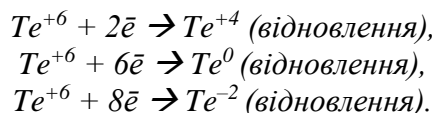
б) В лівій частині схеми ($2Br^{-1} - 2e^- \rightarrow \dots$) знаходяться два атоми бром, тому і в правій теж повинно бути стільки ж. Але втрата двох електронів двома атомами Br^{-1} (процес окиснення) свідчить про те, що тепер вони набули нульового ступеня окиснення, а це відповідає утворенню простої речовини Br_2^0 . Отже, схема напівреакції:



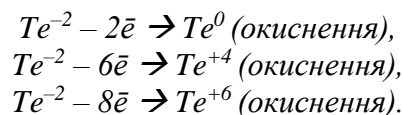
Приклад 2.6. На основі обчислень ступенів окиснення телуру в сполуках $MgTeO_4$, H_2Te , TeO_2 встановити, які з наведених сполук можуть бути тільки окисниками, які – тільки відновниками, а які здатні до диспропорціонування. Відповідь підтвердити за допомогою електронних рівнянь:

Розв'язок. В зазначених сполуках телуру ступені окиснення інших елементів дорівнюють: H^{+1} , O^{-2} , 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: $MgTe^{+6}O_4$, H_2Te^{-2} , $Te^{+4}O_2$. Телур знаходиться у головній підгрупі шостої групи періодичної системи, тому для нього мінімальним є ступінь окиснення – 2, а максимальним – +6.

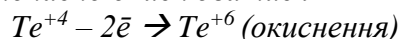
У максимальному ступені окиснення (Te^{+6}) атоми елемента можуть бути тільки окисниками, тобто лише приєднувати електрони і відновлюватися за однією з таких схем:



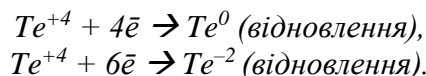
У мініальному ступені окиснення (Te^{-2}), навпаки, атоми елемента можуть бути тільки відновниками – лише віддавати електрони і окиснюватися за однією з таких схем:



У проміжному ступені окиснення (Te^{+4}) атоми елемента можуть бути залежно від умов як окисниками, так і відновниками, та можуть піддаватися реакції диспропорціонування, тобто одночасно окиснюватися

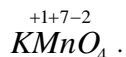


і відновлюватися:



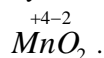
Приклад 2.7. Які з наведених речовин: $KMnO_4$, MnO_2 , KI та чому можуть виявляти а) тільки окисні властивості; б) тільки відновні властивості; в) окисно-відновну двоїстість?

Розв'язок. а) Визначаємо ступені окиснення атомів елементів у сполуці:



Елемент Mn перебуває у вищому ступені окиснення, який більше не може підвищуватися. Тому атоми Mn^{+7} не спроможні віддавати електрони, але здатні приєднувати їх, тобто речовина $KMnO_4$ за рахунок Mn^{+7} може виявляти тільки окисні властивості;

б) визначаємо ступені окиснення елементів в сполуці:



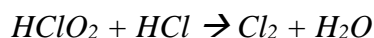
Елемент Mn в сполуці MnO_2 виявляє проміжний ступінь окиснення, тому він здатний як віддавати, так і приєднувати електрони. Отже, ця речовина за рахунок Mn^{+4} може виявляти окисно-відновну двоїстість;

в) визначаємо ступені окиснення елементів у сполуці:

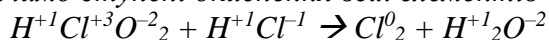


Атоми елемента I знаходяться у нижчому ступені окиснення, тому не можуть знижувати його ще сильніше за рахунок приєднання електронів, але здатні підвищувати ступінь окиснення внаслідок віддавання електронів. Таким чином, речовина KI за рахунок I^{-1} може виявляти тільки відновні властивості.

Приклад 2.8. 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: Cl^{+3} (у сполуці $HClO_2$) та Cl^{-1} (у сполуці HCl). Вони разом утворили один

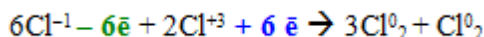
продукт – Cl^0_2 , тому запропонована реакція належить до типу міжмолекулярної комутації.

Розставимо коефіцієнти вже відомим методом електронного балансу. Відновник (Cl^{-1}), щоб набути нульового ступеня окиснення, віддає один електрон. Але оскільки внаслідок реакції утворюється проста сполука (Cl^0_2), то кількість вихідних атомів і кількість електронів подвоюється: $2Cl^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow Cl^0_2$. Аналогічно необхідно провести подвоювання і в напівреакції відновлення ($HCl^{+3}O_2$) і додати не 3 електрони, а 6, тобто: $2Cl^{+3} + 6\bar{e} \rightarrow Cl^0_2$.

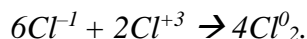
Для знаходження множників у електронному балансі, які зрівнюють загальні кількості відданих (2) і приєднаних (6) електронів, визначаємо найменше спільне кратне: 6. Коефіцієнти дорівнюють частці від ділення найменшого спільного кратного на кількість електронів. Отже, для відновника (HCl^{-1}) маємо: $6/2 = 3$, для окисника ($HCl^{+3}O_2$): $6/6 = 1$. Початкова схема електронного балансу матиме вигляд:

	Схема	Електрони	Множники	
Відновник	$2Cl^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow Cl^0_2$	2	3	процес окиснення
Окисник	$2Cl^{+3} + 6\bar{e} \rightarrow Cl^0_2$	6	1	процес відновлення

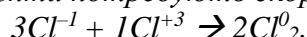
А сумарне рівняння після перемноження кожного члена на відповідні множники і складання напівреакцій виглядає так:



У правій частині продукт повторюється двічі ($3Cl^0_2 + Cl^0_2$), тому необхідно скласти його і скоротити електрони:



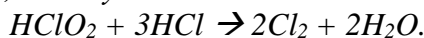
Очевидно, що одержані коефіцієнти потребують скорочення на два:



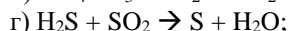
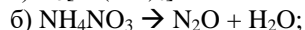
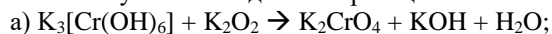
Таким чином, виходячи з наведених викладок, можна прийти до висновку: якщо окисненню та відновленню піддаються атоми одного елемента, що входять до складу різних вихідних реагентів, але утворюють внаслідок реакції єдиний спільний продукт, то немає необхідності подвоювати кількість атомів в рівняннях електронного балансу. Тому правильнішим буде складання кожної напівреакції з розрахунку тільки на один атом:

відновник	$Cl^{-1} - 1\bar{e} \rightarrow Cl^0$		3	окиснення,
окисник	$Cl^{+3} + 3\bar{e} \rightarrow Cl^0$			

Визначені таким шляхом коефіцієнти переносимо у рівняння окисно-відновної реакції. При цьому коефіцієнт 1 не ставиться, а решту коефіцієнтів (перед формулою H_2O) знаходять методом підбору, аналізуючи кількості атомів H і O до і після реакції:

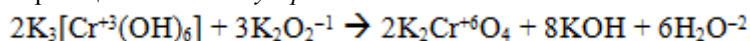


Приклад 2.9. Виходячи із ступенів окиснення атомів елементів у запропонованих схемах, визначити, до якого типу окисно-відновних реакцій належить кожна з них:



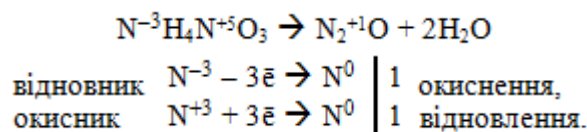
Розв'язок. Для встановлення належності окисно-відновної реакції до певного типу необхідно визначити ступені окиснення елементів і проаналізувати, до складу яких речовин входять атоми елементів, що змінили свої ступені окиснення. Для спрощення ходу розв'язування завдань далі будуть вказані ступені окиснення тільки для елементів-окисників і елементів-відновників.

а) Елемент-окисник (O^{-1}) і елемент-відновник (Cr^{+3}) входять до складу молекул різних сполук – K_2O_2 і $K_3[Cr(OH)_6]$, тому тип реакції – міжмолекулярна ОВР:

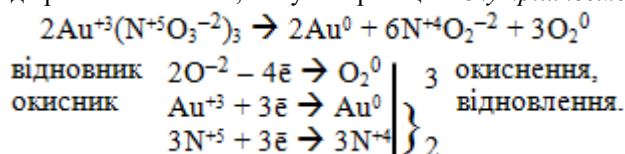


відновник	$Cr^{+3} - 3\bar{e} \rightarrow Cr^{+6}$		2	окиснення,
окисник	$2O^{-1} + 2\bar{e} \rightarrow 2O^{-2}$			

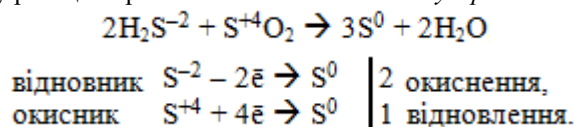
б) Елемент-окисник (N^{+5}) і елемент-відновник (N^{-3}) мають різні ступені окиснення, але входять до складу однієї речовини (NH_4NO_3), тому реакція проходить за типом *внутрішньомолекулярної конмутації*:



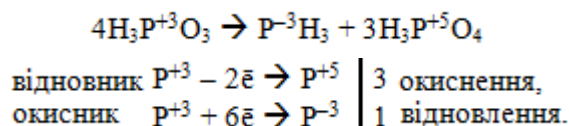
в) Елементи-окисники (Au^{+3} і N^{+5}) і елемент-відновник (O^{-2}) входять до складу однієї сполуки ($Au(NO_3)_3$), але належать до різних елементів, тому тип реакції – *внутрішньомолекулярна ОВР*:



г) Атоми окисника (S^{+4}) і атоми відновника (S^{-2}) входять до складу різних сполук, але належать одному елементу – Сульфуру, тому реакція протікає за типом *міжмолекулярної конмутації*:



д) Атоми окисника (P^{+3}) і атоми відновника (P^{+3}) не тільки входять до складу однієї сполуки (H_3PO_3) і належать до одного елемента – Фосфору, але й виявляють однаковий ступінь окиснення (+3), тому тип цієї ОВР – *диспропорціонування*:



2.7 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.

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.

2.8 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Які явища називаються хімічними реакціями? Охарактеризуйте їх ознаки.
2. Що називається рівнянням хімічної реакції, з яких частин воно складається? Яку функцію виконують коефіцієнти, а яку – індекси?
3. На які типи поділяються хімічні реакції залежно від кількості вихідних речовин і продуктів реакції; залежно від фазового (чи агрегатного) стану речовин; залежно від можливого напрямку можливого перебігу; залежно від енергетичних ефектів (та яких саме?); залежно від валентного стану атомів? Охарактеризуйте кожний тип.
4. Які реакції називаються окисно-відновними?
5. Що називається ступенем окиснення? Чому ця величина є формальною?
6. Перелічте основні правила щодо визначення ступенів окиснення атомів елементів у простих і складних сполуках та в йонах.
7. Який ступінь окиснення називаються вищим (максимальним), а який – нижчим (мінімальним)? Як можна встановити вищий і нижчий ступені окиснення атомів будь-якого елемента залежно від його положення в періодичній системі Д.І.Менделєєва?
8. Назвіть вищі і нижчі ступені окиснення для елементів: N, S, Cl, F, O, As.
9. Обчисліть ступені окиснення елементів у сполуках: NaNO_3 , Bi_2S_3 , H_5IO_6 , KMnO_4 , SOCl_2 , $\text{NbO}(\text{OH})_2$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$, NH_4NO_3 .
10. Обчисліть ступені окиснення елементів в йонах: SO_4^{2-} , NH_4^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, NO_3^- , $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, MnO_3^{2-} , TiO^{2+} .
11. Охарактеризуйте процеси окиснення і відновлення.
12. Що називається окисником, а що – відновником? Які сполуки належать до типових окисників і до типових відновників.
13. В якому випадку атоми елементів можуть виявляти окисно-відновну двоїстість? У чому вона полягає? Наведіть приклади.
14. Які властивості в окисно-відновних реакціях виявляють атоми елементів у вищих, нижчих і проміжних ступенях окиснення?
15. Які процеси – окиснення чи відновлення – відбуваються під час таких перетворень: $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$; $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{FeS}$; $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_3^{2-}$; $\text{PH}_4^+ \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$; $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} \rightarrow \text{CrSO}_4$; $\text{Cr}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$?
16. У чому сутність метода електронного балансу?
17. На які типи поділяються окисно-відновні реакції? Охарактеризуйте кожний тип, наведіть приклади.
18. До якого типу належить окисно-відновна реакція, в якій атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу різних сполук?
19. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, але мають різні ступені окиснення і входять до складу різних сполук?
20. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, але мають різні ступені окиснення і входять до складу однієї сполуки?

21. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника мають різні ступені окиснення, але входять до складу однієї сполуки?
22. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, перебувають в одному ступені окиснення і входять до складу однієї сполуки?

Лекція 3 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 Завдання для самоперевірки

3.1 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. Об'єктами вивчення термодинаміки є система, яка перебуває у певному енергетичному стані та має певний фазовий склад, і термодинамічний процес.

Система – це 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:

- **ізолювана система**, в якій 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. 3.1) – за умови, що спостереження за ним ведеться дуже короткий проміжок часу;

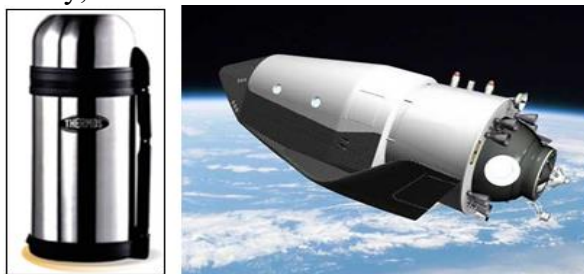


Рисунок 3.1 – Приклади умовно ізолюваних систем

- **закрита система**, що обмінюється з навколишнім середовищем лише енергією (рис. 3.2);

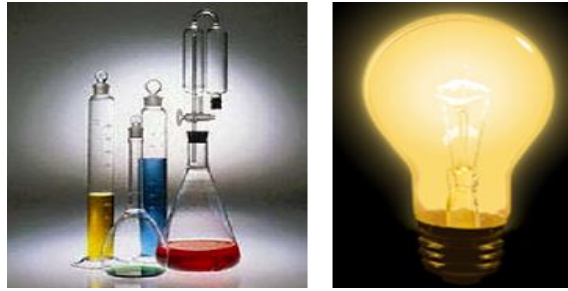


Рисунок 3.2 – Приклади закритих систем

- **відкрита система**, або **незамкнута**, яка обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною і енергією (рис. 3.3).



Рисунок 3.3 – Приклади відкритих систем

2. За фазовим складом системи поділяються на:

- **гомогенна система**, що містить тільки одну фазу, наприклад, суміш газів, однорідний розплав солей чи розчин (рис. 3.4);
- **гетерогенна система**, яка складаються з декількох фаз, відокремлених одна від одної поверхнею поділу (рис. 3.5), наприклад, лід і рідка вода, рідина та її пара, дві рідини, що не змішуються між собою: вода і гас.

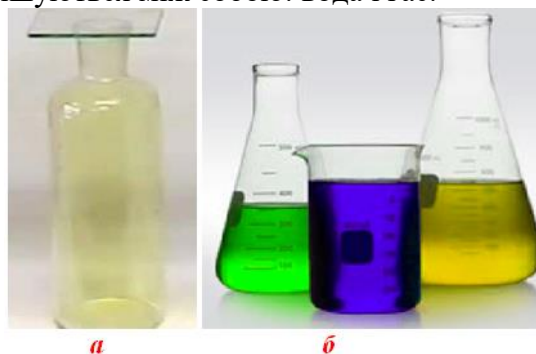


Рисунок 3.4 – Приклади гомогенних систем: а) суміш газів; б) водні розчини індивідуальних солей



Рисунок 3.5 – Приклади гетерогенних систем: а) рідина-газ; б) рідина-рідина;
в) газ-тверда фаза; г) рідина-тверда фаза

Фазовий стан неприпустимо плутати з агрегатним станом. Ці поняття співпадають тільки для газів (наприклад, CO і CO_2 , N_2 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 KOH і 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 одної 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.

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. **Інтенсивні параметри** – це характеристики, 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. **Екстенсивні параметри** – це 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:

- **рівноважний стан**, якщо термодинамічні параметри однакові в усіх точках системи і не змінюються самочинно протягом часу;
- **нерівноважний стан**, 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 – це **термодинамічний процес**.

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. 3.6):

- **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 $P, T = \text{const}$.

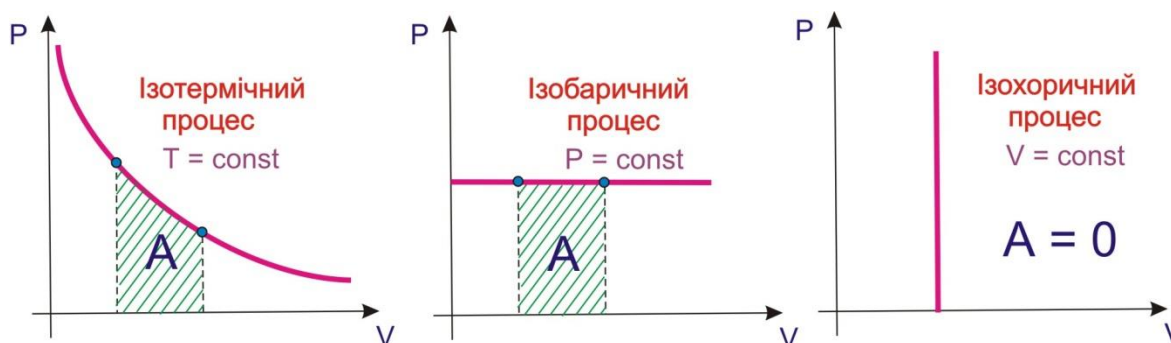


Рисунок 3.6 – Термодинамічні процеси: ізотермічний; ізобаричний; ізохоричний

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних **функція стану**, або **характеристична функція**, 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 Δ – 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 , **ентронія** S та **енергія Гіббса** G .

3.2 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 залежить тільки від стану системи, тому *неможливо виміряти її абсолютне значення*, однак можна встановити її змінення ΔU 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 ΔU 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 ($Q < 0$).

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.

Співвідношення між зміненням внутрішньої енергії ΔU , теплою 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

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.1)$$

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.

3.3 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 (3.1) за умов постійного тиску набуває вигляду:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (3.2)$$

Якщо замість ΔU і ΔV підставити відповідні значення, одержуємо:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1). \quad (3.3)$$

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.

Ентальпія залежить від кількості речовини, тому її змінення ΔH відносять до одного моля і вимірюють у [кДж/моль].

При підстановці H у рівняння (3.3) одержуємо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (3.4)$$

Отже, в ізобаричному процесі підведена теплота дорівнює зміненню ентальпії системи.

Змінення ентальпії системи внаслідок взаємодії речовин за умов постійного тиску називається **тепловий ефект 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*.

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* ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$), другий член у рівнянні (3.2: $Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$) 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 ентальпія хімічної реакції ΔH_t* , де замість індексу t вказують температуру процесу.

Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартному стані, то тепловий ефект реакції називається стандартна ентальпія хімічної реакції ΔH_{298}^0 .

Стандартні умови – це: $T=298\text{K}$ (або $t=25^\circ\text{C}$) і $P=101325\text{Па}$, а стандартні стани речовин наведені у табл. 3.1. 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 ΔH 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 у навколишнє середовища (+ Q) чи поглинулася з нього (- Q) під час реакції за будь-яких умов і при будь-якій довільній кількості речовини*. На відміну від від теплоти Q ентальпія ΔH_t віднесена чітко до 1 моль речовини за ізобаричних умов ($P=\text{const}$). Іншою суттєвою відмінністю є знак («+» чи «-») перед величинами Q і ΔH . Величина $\Delta H_{x.p.}$ характеризує тепловий стан реакційної системи, а Q – оточуючого середовища. *Екзотермічні реакції супроводжуються виділенням теплоти, отже тепловміст у системі зменшується ($\Delta H_{\text{продуктів}} < \Delta H_{\text{реагентів}}$, $\Delta H_{x.p.} < 0$), 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. 3.7).*

Таблиця 5.1 – Стандартний стан речовини

Стан речовини	Ознаки стандартного стану речовин
Проста тверда речовина	Кристалічний стан
Проста рідка речовина	Хімічно чиста рідина
Газоподібна речовина	Парціальний тиск 10^5Па
Розчинена речовина	Концентрація 1 моль/л

Очевидно, що для обох випадків кількість теплоти і ентальпія реакції мають протилежні знаки, тому можна вивести залежність:

$$\Delta H = -Q / \nu \text{ або } Q = -\Delta H \cdot \nu, \quad (3.5)$$

де ν – 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 реакцій змінення теплового ефекту в межах температур і тисків, що мають практичне значення, відносно невелике, тому для не дуже точних

розрахунків можна знехтувати залежністю ΔH від температури і вважати тепловий ефект реакції постійним, $\Delta H_T \sim \Delta H^0_{298}$;

- умови перебігу реакції – при сталому тиску чи при сталому об'ємі.

*Тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих сполук називається **ентальпія утворення речовини**, або **теплотою утворення цієї речовини**.*

Ентальпію утворення позначають ΔH_f , де індекс f походить від початкової букви англійського слова *formation*.

Ентальпію утворення простих речовин, стійких за умов 298K і 10⁵Па, 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 ΔH_f має фаза або модифікація, найстійкіша при 298K і 10⁵Па, наприклад, газоподібний кисень, рідкий бром, білий фосфор, біле олово, ромбічна сірка.

*Тепловий ефект реакції утворення речовин за стандартних умов називається **стандартна ентальпія утворення** $\Delta H^0_{\text{утв.298}}$, (або $\Delta H^0_{f,298}$).*

3.4 ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ

Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

Для термохімічних розрахунків використовують *термохімічні рівняння*.

Термохімічні рівняння – це рівняння реакцій, в яких вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і тепловий ефект реакції, а коефіцієнтів перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини.

Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: g – газоподібний, l – рідкий, s – твердий, $кр$ – кристалічний, $р-н$ – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад O_2 , N_2 , Al_2O_3 при 298 K, то їх можна не зазначати. Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у

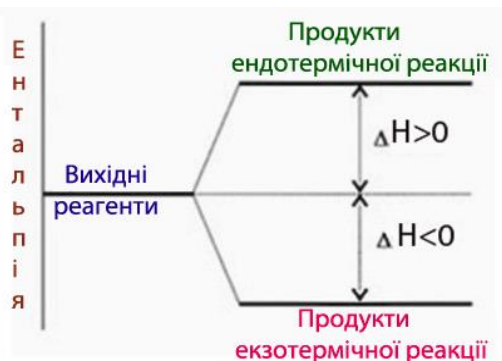
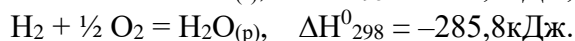


Рисунок 3.7 – Змінення ентальпії внаслідок екзо- і ендотермічної реакції

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 в них 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 **перший закон термохімії**:

Ентальпія утворення складної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладання, взятій з протилежним знаком.

$$\Delta H^0_{\text{утв.}(складн. \text{ реч-ни})} = -\Delta H^0_{\text{розкл.}(складн. \text{ реч-ни})}.$$

Наприклад, $\Delta H^0_{\text{утв.}(\text{H}_2\text{O}_{(г)})} = -\Delta H^0_{\text{розкл.}(\text{H}_2\text{O}_{(г)})}$.

Незалежність теплоти хімічної реакції від шляху процесу за ізобарно-ізотермічних умов ($P, T = \text{const}$) була встановлена на основі експериментальних досліджень і має назву **закон Гесса**, або *другого закону термохімії*:

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. 3.8) 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 ΔH_1 прямого переходу від початкового стану в кінцевий пов'язаний з тепловими ефектами інших переходів рівністю:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = \Delta H_7 + \Delta H_8.$$

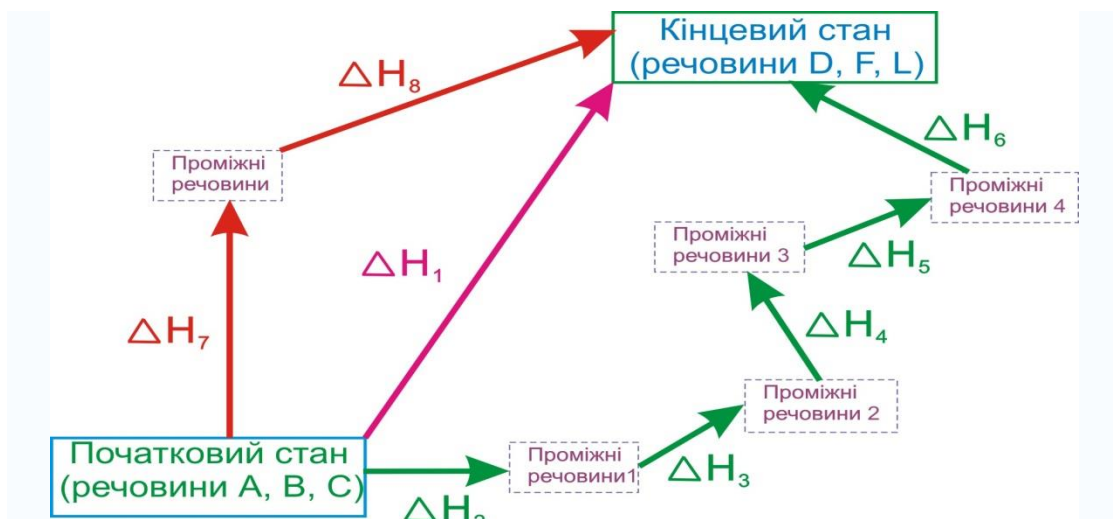
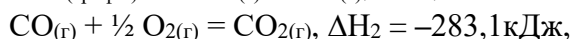
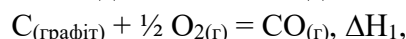


Рисунок 3.8 – Ілюстрація до закону Гесса для реакції $A + B + C = D + F + L$

Аналогічна залежність справедлива і для фазових перетворень, наприклад (рис. 3.9), 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. 3.10): або через проміжну стадію утворення CO і подальшого його доокиснення за рівняннями



або при безпосередній взаємодії простих речовин

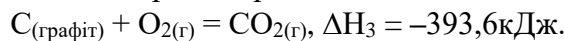


Рисунок 3.10 – Теплові ефекти реакцій утворення CO_2 двома способами

Згідно з законом Гесса тепловий ефект утворення CO_2 з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO_2 через проміжну стадію:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$



Рисунок 3.9– Теплові ефекти фазових переходів

У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти ΔH_2 і ΔH_3 , а тепловий ефект ΔH_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.3.11):

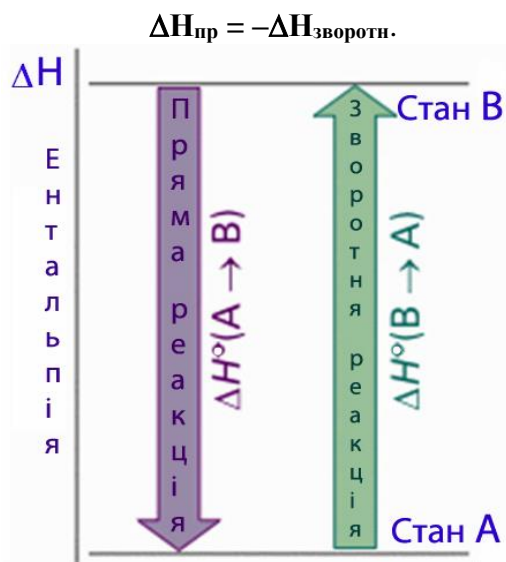


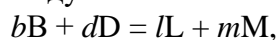
Рисунок 3.11 – Перший наслідок закону Гесса

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:

ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

Другий наслідок закону Гесса дає можливість розрахувати ентальпію хімічної реакції. 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:

$$\Delta H^0_{\text{x.p.}} = l\Delta H^0_{\text{f,L}} + m\Delta H^0_{\text{f,M}} - b\Delta H^0_{\text{f,B}} - d\Delta H^0_{\text{f,D}}. \quad (3.6)$$

На основі закону Гесса можна розрахувати **ентальпія утворення** будь-якої речовини, якщо відомі ентальпії утворення усіх інших речовин і ентальпія хімічної реакції, наприклад, ентальпія утворення складної сполуки M обчислюється так:

$$\Delta H^0_{\text{f,M}} = (\Delta H^0_{\text{x.p.}} - l\Delta H^0_{\text{f,L}} + d\Delta H^0_{\text{f,D}} + b\Delta H^0_{\text{f,B}}) / m.$$

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 – енергією зв'язку.

Перебіг хімічних реакцій дуже часто супроводжується фазовими чи поліморфними перетвореннями, які теж характеризуються власними 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.

3.5 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.

Самочинні процеси – це такі процеси, що перебігають без підведення енергії ззовні.

Як приклади самочинних фізичних процесів можна навести передавання теплоти від нагрітого тіла холодному (рис. 3.12 а), здатність молекул газу займати весь об'єм посудини (рис. 3.12 б), а приклади хімічних реакцій – утворення іржі на металах, розчинення солі у воді тощо.

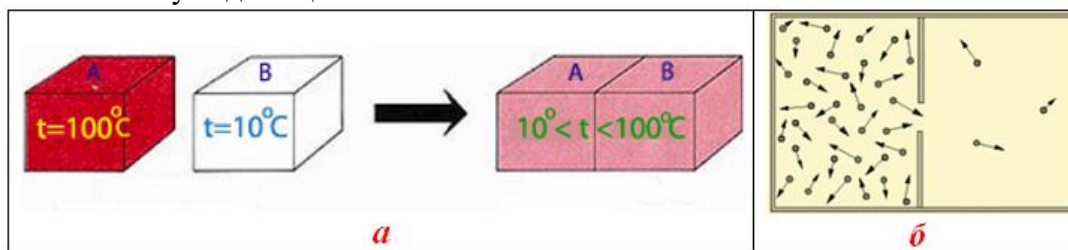


Рисунок 3.12 – Самочинні фізичні процеси

Рухливими 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 з більшою імовірністю самочинно процес буде перебігати 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 $\Delta H_{х.р.} < 0$.

І дійсно, безліч хімічних реакцій протікає самочинно з виділенням енергії і зниженням тепловмісту системи (екзотермічні процеси, $\Delta H < 0$). Виходячи із спостережень, Бертло (1867р.) 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, для яких $\Delta H > 0$ (наприклад, розчинення NH_4NO_3 і KCl у воді), і навпаки, деякі екзотермічні реакції за стандартних умов не здійснюються, наприклад, синтез амоніаку 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. 3.13). Якщо через отвір сполучити дві посудини – з бурим газом NO_2 і безбарвним азотом N_2 , що перебувають за однакових умов (температури, тиску), то через деякий час забарвлення в обох посудинах вирівнюється. Оскільки між газами NO_2 і N_2 не відбувається взаємодії (зв'язки не руйнуються і не утворюються),

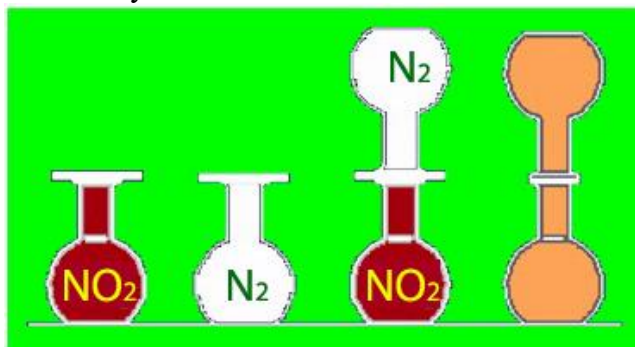


Рисунок 3.13 – Самочинне змішування бурого газу NO_2 і безбарвного азоту N_2

то тепловий ефект відсутній, $\Delta H=0$. З цього випливає, що, ентальпійний фактор не може вважатися рушійною силою такого процесу.

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 невпорядкованого стану*.

Для оцінки ступеня невпорядкованості системи введено спеціальну термодинамічну функцію – *ентропію S*.

Ентропія – це термодинамічна функція, яка є мірою невпорядкованості 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 невпорядкованість 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.3.14).

Якщо в деякий момент прибрати перетинку, то завдяки хаотичному руху молекул можуть виникати різні варіанти їх розподілу по обох частинах посудини. Кожний варіант – це окремий мікростан системи (табл.3.2).

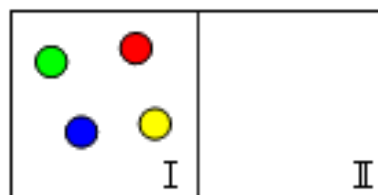


Рисунок 3.14 – Модель ізольованої системи, що розділена на дві рівні частини і містить чотири молекули

Таблиця 3.2 – Можливі варіанту 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		$W_5 = 1$

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 **термодинамічна імовірність** W .*

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:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (3.7)$$

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:

$$S = R \ln W. \quad (3.8)$$

Із (3.8) 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 стандартна ентропія S^0_{298} .

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не тільки змінення ентропії ΔS , 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. 3.15). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється невпорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ($\Delta S_{\text{плав.}}$, $\Delta S_{\text{кип.}}$).

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: $S^0_{298}(\text{O}) = 161$ Дж/моль·К; $S^0_{298}(\text{O}_2) = 205$ Дж/моль·К; $S^0_{298}(\text{O}_3) = 239$ 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: $S^0_{298}(\text{ізобутану}) < S^0_{298}(\text{н-бутану})$.

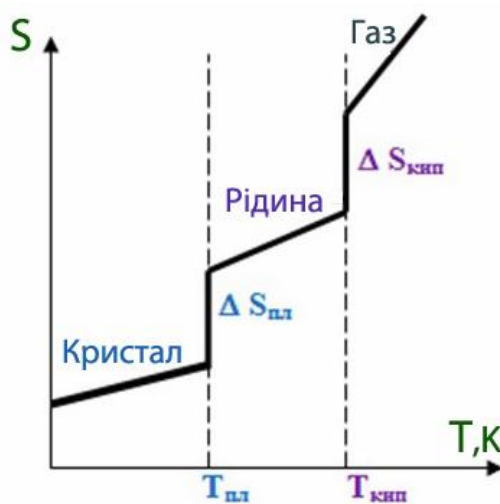


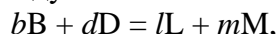
Рисунок 3.15 – Характер зміння ентропії (ΔS) речовини під час фазових перетворень при підвищенні температури

Ентропія S – це термодинамічна функція, тому, як і для будь-якої іншої термодинамічної функції, її змінення (ΔS) не залежить від шляху переходу системи з початкового у кінцевий стан, отже

Зміння ентропії ΔS 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, змінення ентропії системи (або просто ентропії хімічної реакції) дорівнює:

$$\Delta S = (lS_{f,L} + mS_{f,M}) - (bS_{f,B} + dS_{f,D}). \quad (3.9)$$

При якісному оцінюванні змінення 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 ізолюованих 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 неізолюованих системах, не підлягають другому закону термодинаміки. Частина процесів протікає зі зменшенням ентропії і супроводжується зміненням 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 ізолюованою. 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 пов'язано з характеристикою, що називається ***ентальпійний фактор*** і виражається через ΔH (кДж/моль). Друга тенденція виявляється у прагненні до роз'єднання частинок, до безладу і зростання ентропії. Ця ***ентропійний фактор***, який кількісно виражається добутком абсолютної температури на ентропію $T \cdot \Delta S$ (кДж/моль).

3.6 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** (ΔG) і дорівнює:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (3.10)$$

Енергія Гіббса вимірюється в [кДж/моль].

Рівняння (3.10) можна записати у вигляді:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S. \quad (3.11)$$

Із (3.11) видно, що ентальпія хімічної реакції містить дві частини. Перший член рівняння (ΔG) 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:

$$-\Delta G = A_p^{\max}. \quad (3.12)$$

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 (3.11) – 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 ΔG є критерій самочинного перебігу хімічної реакції, тому знак перед чисельним значенням ΔG («+» 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. 3.16).

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 (3.10:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Порівнюючи обидва рівняння, неважко визначити температуру $T_{\text{рівн}}$, при якій настає стан рівноваги

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S = 0,$$

$$\text{тому } \Delta H = T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S,$$

звідки температура, при якій у системі настає рівновага:

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S. \quad (3.13)$$

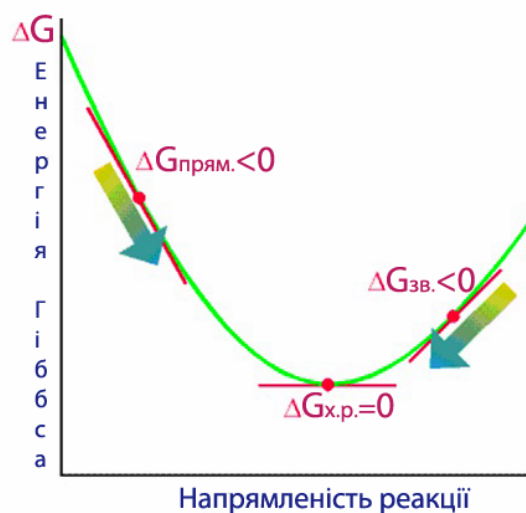


Рисунок 3.16 – Енергія Гіббса – критерій можливості самочинного перебігу реакцій: пряма реакція проходить самочинно якщо $\Delta G < 0$, і навпаки, при цьому неможливо самочинне протікання зворотної реакції, для якої $\Delta G > 0$. За умови $\Delta G = 0$ у реакційній системі встановлюється рівновага

На основі рівняння (3.13) можна обчислити температуру, вище якої відбувається змінення знаку енергії Гіббса на протилежний і, як наслідок, змінення напрямку протікання реакції з прямого на зворотний.

Знак енергії Гіббса ΔG дозволяє визначити з достатньою вірогідністю напрямком самочинного перебігу будь-якої реакції за відомими значеннями ΔH і ΔS при певній температурі. Розглянемо декілька типових випадків (табл. 3.3).

1. 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, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.
2. 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.
3. 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 $\Delta G > 0$.
4. 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.

Таблиця 3.3 – Вплив температури на напрямку хімічних реакцій

ΔH	ΔS	ΔG	Напрямок самочинного перебігу реакції	Приклад реакції
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Перебіг прямої реакції можливий при будь-якій температурі	$C_{\text{графіт}} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	При низьких температурах можливий перебіг прямої реакції, 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	$CO \leftarrow C_{\text{графіт}} + \frac{1}{2}O_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	При високих температурах можливий перебіг прямої реакції, а при низьких – зворотної	$CH_4 + 2H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$

*Змінення енергії Гіббса системи при утворенні одного моля сполуки із простих речовин, стійких при 298K, називається **енергія Гіббса утворення** цієї сполуки ΔG_f .*

Енергія Гіббса утворення простих речовин вважається такою, що дорівнює нулю: $\Delta G_f(\text{прост.реч.})=0$.

Наприклад, енергія Гіббса утворення амоніаку $\Delta G_f(NH_{3(г)})$ дорівнює енергії Гіббса реакції $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$.

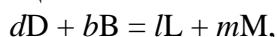
Якщо речовина і вихідні прості сполуки, з яких вона утворена, перебувають у стандартних станах (див. табл. 3.1), то енергія Гіббса утворення називається **стандартна енергія Гіббса** даної речовини ΔG^0_f .

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.

Енергія Гіббса хімічної реакції обчислюється як сума 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:

$$\Delta G = l\Delta G_{f,L} + m\Delta G_{f,M} - d\Delta G_{f,D} - b\Delta G_{f,B}. \quad (3.14)$$

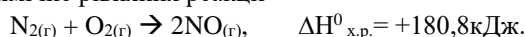
Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається **стандартна енергія Гіббса хімічної реакції** $\Delta G^0_{x.p.}$ і є критерієм самочинного протікання реакції за стандартних умов для вихідних речовин і продуктів реакції.

3.7 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Значення термодинамічних функцій, необхідних для розрахунків, наведені у таблиці **ДОДАТКУ** до лекції 3.

Приклад 3.1. 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 3.2. 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):

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}) - \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -241,8 - (-285,8) = +44 \text{ кДж}.$$

У результаті конденсації водяної пари ентальпія зростає ($\Delta H^0_{298} > 0$), тобто система поглинає теплоту, тому процес конденсації є ендотермічним.

Приклад 3.3. Скласти термохімічне рівняння реакції згоряння етанолу, якщо відомо, що при спалюванні 4,6г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ виділяється 136,7 кДж теплоти.

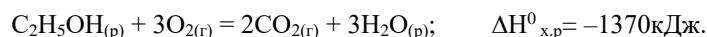
Розв'язок. Для складання термохімічного рівняння необхідно обчислити тепловий ефект реакції у розрахунку на 1 моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Знайдемо кількість речовини етанолу:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m/M = 4,6 / 46 = 0,1 \text{ моль}.$$

Відповідно до умови задачі кількість теплоти $Q = 136,7 \text{ кДж}$, тоді тепловий ефект реакції

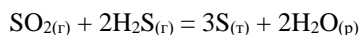
$$\Delta H = -Q / v = -136,7 / 0,1 = -1367 \text{ кДж/моль}.$$

Термохімічне рівняння реакції має вигляд:



Приклад 3.4. Обчислити тепловий ефект реакції між сульфур(IV) оксидом і сірководнем за даними ентальпій утворення речовин (кДж/моль): $\Delta\text{H}^0_f(\text{SO}_2) = -296,9$; $\Delta\text{H}^0_f(\text{H}_2\text{S}) = -20,15$; $\Delta\text{H}^0_f(\text{H}_2\text{O})_{(p)} = -285,84$. Чи належить ця реакція до екзотермічних?

Розв'язок. Для заданої реакції



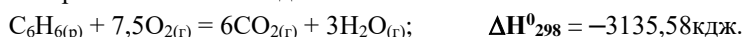
тепловий ефект обчислюється за наслідком закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta\text{H}^0_{298} &= 3\Delta\text{H}^0_f(\text{S}) + 2\Delta\text{H}^0_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta\text{H}^0_f(\text{SO}_2) - 2\Delta\text{H}^0_f(\text{H}_2\text{S}) = \\ &= 3 \cdot 0 + 2(-285,84) - (-296,9) - 2(-20,15) = -234,4\text{кДж}. \end{aligned}$$

Оскільки в результаті реакції ентальпія системи зменшується ($\Delta\text{H}^0_{298} < 0$), то відбувається виділення теплоти, отже, реакція екзотермічна.

Приклад 3.5. Тепловий ефект реакції згорання 1 моль рідкого бензену з утворенням карбон діоксиду і водяної пари дорівнює $-3135,58\text{кДж}$. Написати термохімічне рівняння і обчислити ентальпію утворення $\text{C}_6\text{H}_{6(p)}$.

Розв'язок. Термохімічне рівняння має вигляд:



Згідно із законом Гесса тепловий ефект цієї реакції:

$$\Delta\text{H}^0_{298} = 6\Delta\text{H}^0_f(\text{CO}_2) + 3\Delta\text{H}^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) - \Delta\text{H}^0_f(\text{C}_6\text{H}_{6(p)}) - 7,5\Delta\text{H}^0_f(\text{O}_2),$$

звідки ентальпія утворення рідкого бензену:

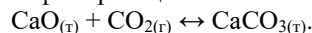
$$\Delta\text{H}^0_f(\text{C}_6\text{H}_{6(p)}) = 6\Delta\text{H}^0_f(\text{CO}_2) + 3\Delta\text{H}^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) - 7,5\Delta\text{H}^0_f(\text{O}_2) - \Delta\text{H}^0_{298}.$$

Користуючись довідковими даними щодо ентальпій утворення відповідних речовин (табл.6.2), одержимо:

$$\Delta\text{H}^0_f(\text{C}_6\text{H}_{6(p)}) = 6(-393,51) + 3(-241,83) - 7,5 \cdot 0 - (-3135,58) = +49,03\text{кДж/моль}.$$

Приклад 3.6. 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:

$$\begin{aligned} \Delta\text{S}^0_{298} &= \text{S}^0_{298}(\text{CaCO}_3) - \text{S}^0_{298}(\text{Ca}) - \text{S}^0_{298}(\text{CO}_2) = 92,88 - 39,7 - 213,68 = -160,5\text{Дж/моль К} = \\ &= -0,1605\text{кДж/моль К}. \end{aligned}$$

Згідно із законом Гесса розрахуємо тепловий ефект:

$$\Delta\text{H}^0_{298} = \Delta\text{H}^0_f(\text{CaCO}_3) - \Delta\text{H}^0_f(\text{Ca}) - \Delta\text{H}^0_f(\text{CO}_2) = -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,1\text{кДж/моль}.$$

Для заданої реакційної системи ($\text{CaO}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3(r)}$) пряма реакція – екзотермічна ($\Delta\text{H}^0_{298} < 0$), вона супроводжується зменшенням ентропії ($\Delta\text{S}^0_{298} < 0$). 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:

$$\Delta\text{G}^0_{298} = \Delta\text{H} - T\Delta\text{S} = -178,1 - 298(-0,1605) = -130,3\text{кДж/моль К}.$$

Як показують розрахунки, внаслідок реакції енергія Гіббса зменшується ($\Delta\text{G}^0_{298} < 0$), що доводить можливість самочинного перебігу реакції.

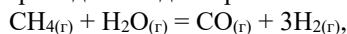
Для визначення рівноважної температури, при якій відбувається змінювання знака енергії Гіббса, скористаємося умовою $T_{\text{рівн}} = \Delta\text{H} / \Delta\text{S}$, і будемо вважати, що ΔH^0_{298} і ΔS^0_{298} мало змінюються при підвищенні температури. Тоді

$$T_{\text{рівн}} = \frac{-178,1}{-0,1605} = 1109,7\text{К}.$$

Отже, при температурах, нижче $1109,7\text{К}$ самочинно буде протікати пряма реакція, а вище $1109,7\text{К}$ – зворотня.

Приклад 3.7. 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 ($\Delta\text{S}^0_{298} > 0$), оскільки в результаті реакції утворюється більша кількість газових молекул, ніж вступає в реакцію. Це свідчить про посилення неупорядкованості системи і, як наслідок, – про збільшення

ентропії. Ентропія – функція стану, тому її змінення визначається тільки початковим і кінцевим станами системи:

$$\begin{aligned}\Delta S^0_{298} &= S^0_{298}(\text{CO}) + 3S^0_{298}(\text{H}_2) - S^0_{298}(\text{CH}_4) - S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,70 = +214,39 \text{ Дж / К}.\end{aligned}$$

Як видно із прикладу, ентропія системи в результаті реакції зростає, $\Delta S > 0$.

3.8 ВИСНОВКИ

ВСІ ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ СУПРОВОДЖУЮТЬСЯ ЕНЕРГЕТИЧНИМИ ЕФЕКТАМИ, ТОБТО ВИДІЛЕННЯМ ЧИ ПОГЛИНАННЯМ ЕНЕРГІЇ, ЯКА МОЖЕ ВИЯВЛЯТИСЯ В РІЗНИХ ФОРМАХ. ДОСЛІДЖЕННЯМ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ЕФЕКТІВ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ, НАПРЯМКІВ ЇХ ПРОТІКАННЯ І МОЖЛИВОСТІ ЇХ САМОЧИННОГО ПЕРЕБІГУ ЗАЙМАЄТЬСЯ ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА, ОБ'ЄКТОМ ВИВЧЕННЯ ЯКОЇ Є ТЕРМОДИНАМІЧНА СИСТЕМА І ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПРОЦЕС.

Властивості 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.

3.9 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Що є предметом вивчення хімічної термодинаміки?
2. Що називається системою, фазою?
3. Охарактеризуйте типи систем залежно від характеру їх взаємодії з навколишнім середовищем. Наведіть приклади ізольованих, закритих і відкритих систем.

4. Охарактеризуйте типи систем залежно від їх фазового складу. Наведіть приклади гомогенних і гетерогенних систем.
5. Чи тотожними є поняття «агрегатний стан» і «фазовий стан»? Поясніть різницю між ними для рідкої системи вода–газ; для твердої системи графіт–алмаз.
6. Що називається термодинамічними параметрами? Які параметри належать до інтенсивних, а які – до екстенсивних?
7. У чому полягає різниця між рівноважним і нерівноважним станами системи?
8. Що таке термодинамічний процес? Охарактеризуйте типи термодинамічних процесів.
9. Назвіть основні ознаки термодинамічних функцій. Перелічіть їх.
10. Визначте поняття «внутрішня енергія», «теплота», «робота», в яких одиницях вони вимірюються? В якому випадку ці величини набувають додатного значення, а в якому – від'ємного?
11. Сформулюйте перший закон термодинаміки. У чому полягає його універсальний характер?
12. Яка термодинамічна функція називається ентальпією, в яких одиницях вона вимірюється? Що таке ентальпія утворення речовини, ентальпія хімічної реакції? В якому випадку ці функції вважаються стандартними?
13. Чи допустимо ототожнювати ентальпію хімічної реакції $\Delta H_{x.p.}$ з теплотою Q ? У чому полягає різниця між ними?
14. Які чинники впливають на величину ентальпії?
15. Назвіть ознаки термохімічних рівнянь.
16. Сформулюйте перший і другий закони термохімії.
17. Сформулюйте перший і другий наслідки закону Гесса. Як застосовувати їх для практичних розрахунків?
18. Які фактори є рушійними силами самочинного перебігу процесів?
19. Охарактеризуйте поняття «термодинамічна імовірність» стану системи.
20. Що називається ентропією, стандартною ентропією? В яких одиницях вона вимірюється?
21. Як обчислюється змінення ентропії при проходженні хімічної реакції?
22. Сформулюйте другий і третій закони термодинаміки.
23. Від яких чинників і як залежить ентропія?
24. Що називається енергією Гіббса стандартною енергією Гіббса, в яких одиницях вона вимірюється?
25. Що таке зв'язана енергія, вільна енергія?
26. Для яких сполук ентальпія утворення ΔH_f і енергія Гіббса утворення ΔG_f дорівнюють нулю?
27. Яка термодинамічна функція є остаточною критерієм самочинного перебігу хімічної реакції?
28. Як за знаком енергії Гіббса визначити принципову можливість самочинного протікання реакції за певних умов?
29. Як за допомогою змінення термодинамічних функцій встановити температуру рівноваги?
30. Розгляньте типові випадки визначення напрямку самочинного перебігу реакції при тій чи іншій температурі залежно від співвідношення величин ΔG , ΔH і ΔS .

Лекція 4 ХІМІЧНА 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
 - 5.3 Константа хімічної рівноваги
 - 5.4 Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу
- 6 Приклади розв'язання типових задач
- 7 Висновки
- 8 Запитання для самоперевірки

4.1 ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Хімічна кінетика – це розділ хімії, який вивчає швидкість і механізм перебігу хімічних реакцій.

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:

- **мономолекулярні**, в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули (ізомеризація, дисоціація тощо);
- **бімолекулярні** – такі реакції, елементарний акт в яких здійснюється при змінненні двох частинок (молекул, йонів, радикалів, атомів);
- **тримолекулярні** – в таких реакціях елементарний акт здійснюється при одночасному зіткненні трьох молекул.

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 визначати змінення кількостей вихідних реагентів і продуктів реакції протягом її перебігу.

4.2 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*.

За ознакою фазового складу реакційного простору в хімічній кінетиці розрізняють:

- **гомогенні реакції**, які перебігають в одній фазі одночасно по всьому реакційному простору, причому, між речовинами в реакційній системі відсутня межа поділу;
- **гетерогенні реакції**, у яких між речовинами в реакційній системі існує поверхня поділу фаз.

Швидкість реакції ϑ 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 ν до одиниці об'єму V – це молярна концентрація C ($C=\nu/V$). Тому швидкість гомогенної реакції дорівнює зміненню концентрації вихідних сполук чи продуктів реакції протягом часу. Причому, завдяки стехіометричному співвідношенню речовин у хімічній реакції, контроль за зміненням концентрації здійснюється для однієї сполуки, яку вибирають з практичних міркувань.

Розрізняють середню ϑ і миттєву (або істинну) швидкості реакції.

Середня швидкість реакції $\vartheta_{\text{сер}}$ визначається різницею концентрацій ΔC речовини протягом певного часу Δt :

$$\vartheta_{\text{сер}} = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (4.1)$$

де C_2 і C_1 – концентрації речовини у кінцевий τ_2 і початковий τ_1 моменти часу. Знак « \pm » у рівнянні (6.1) має такий зміст. Оскільки швидкість реакції завжди має додатне значення, то при використанні величини ΔC 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. 4.1а). Якщо швидкість визначають за змінюванням концентрації 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. 4.1б).

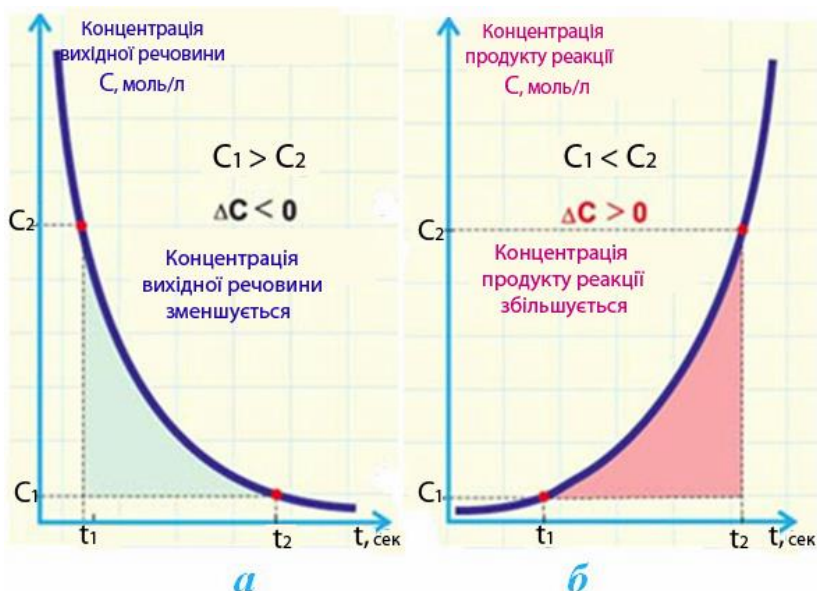


Рисунок 4.1 – Зміння концентрації протягом реакції: а) реагенту; б) продукту

У ході реакції змінюються концентрації реагуючих речовин і відповідно змінюється швидкість реакції. Чим коротший проміжок часу Δt , тим менше змінення концентрацій ΔC і тим ближче відношення $\Delta C/\Delta t$ до **істинна** (або миттєвої) **швидкість реакції**.

Однак концентрації речовин у хімічному процесі змінюються безперервно (рис.4.1), тому правильніше говорити не про середню, а про **істинна швидкість реакції**, яка є похідною від концентрації за часом:

$$\vartheta_{\text{іст}} = dC / dt \quad (4.2)$$

Як істинну, так і середню швидкості реакції можна визначити графічно – через тангенс кута нахилу дотичної ($\vartheta_{\text{іст}}$) до кривої залежності концентрацій від часу чи через тангенс кута нахилу до січної ($\vartheta_{\text{сеп}}$) (рис.4.2):

$$\vartheta_{\text{іст}} = \text{tg } \alpha,$$

$$\vartheta_{\text{сеп}} = \text{tg } \beta.$$

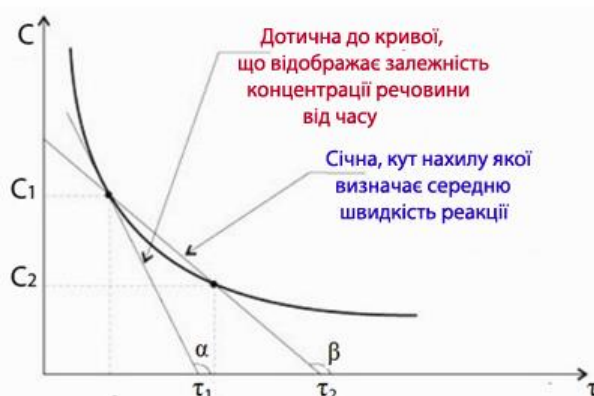


Рисунок 4.2 – Графічне визначення середньої швидкості ($\vartheta_{\text{сеп}} = \pm \Delta C/\Delta t$ чи $\vartheta_{\text{сеп}} = \text{tg } \beta$) та істинної швидкості реакції ($\vartheta_{\text{іст}} = \text{tg } \alpha$)

Із визначення швидкості реакції і аналізу рівняння (4.2) 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. Для реакцій з різними стехіометричними коефіцієнтами швидкості змінювання концентрацій реагентів теж будуть різними. Це необхідно урахувати при обчислюванні швидкості реакції. Так, для реакції загального вигляду



швидкість реакції визначається одним із співвідношень:

$$\frac{dC_L}{ldt} = \frac{dC_M}{mdt} = \frac{dC_A}{adt} = \frac{dC_B}{bdt}$$

На швидкість реакції впливають різні чинники, 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).

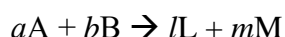
ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 1

4.2.1 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 (1867 р.) і одержала назву **закон Гульдберга-Вааге**:

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* і *m* позначені коефіцієнти)



математичний вираз закону діючих мас має вигляд:

$$v = k C_A \cdot C_B, \quad (4.3)$$

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 (4.3) 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 (4.3) не завжди повинні співпадати з стехіометричними коефіцієнтами. Насправді показники ступенів мають формальний характер і визначаються експериментально.

4.2.2 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 **стеричний фактор** (рис. 4.3). 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.

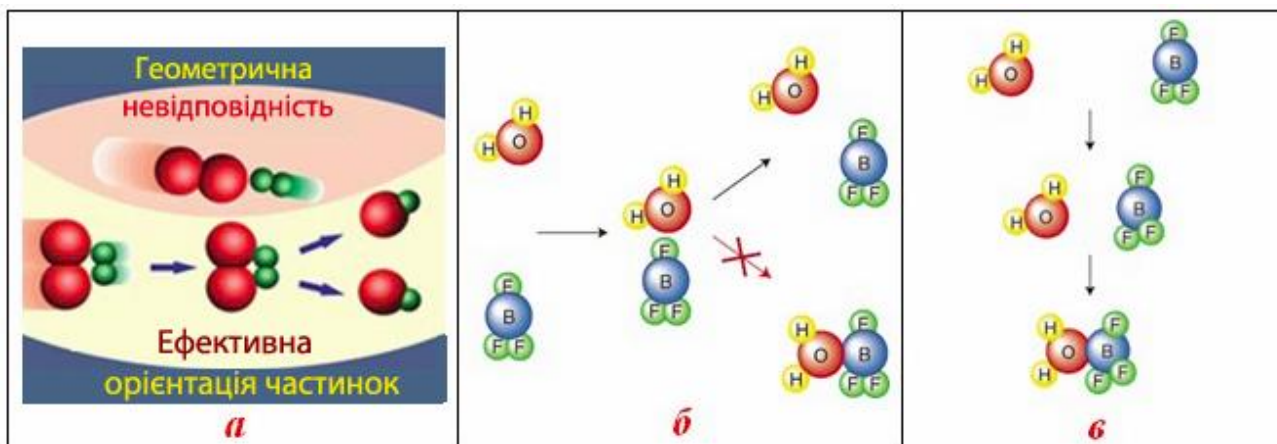


Рисунок 4.3 – Вплив стеричного фактора на хімічну взаємодію між молекулами: а) загальна схема дії стеричного фактору; б) реакція між молекулами H_2O і BF_3 не відбувається, оскільки активні центри молекул не співпадають; в) взаємодія між H_2O і BF_3 за умови відповідності активних центрів молекул, внаслідок 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.

Активні молекули – це такі, які внаслідок невпорядкованих 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. 4.4).

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. 4.5).

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 4.4 – Спрощена схема перебігу реакції через подолання енергетичного бар'єру

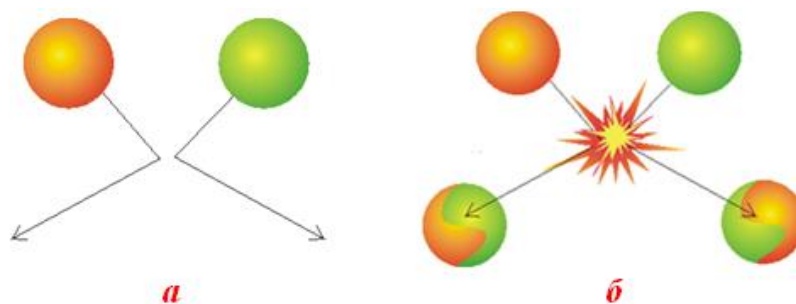


Рисунок 4.5 – Ефективне зіткнення: а) до зближення молекул реагентів; б) утворення молекул продуктів внаслідок ефективного зіткнення

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 ослаблені, а нові намітилися, але ще не утворилися.

Наприклад, хід реакції, що описується рівнянням загального вигляду



можна виразити умовною схемою (рис. 4.6), в якій рисочками позначені існуючі хімічні зв'язки, точками – ті, що розриваються чи починають утворюватися, а буквами ABCD* – активований комплекс, у запису якого перелічують і відмічають зірочкою всі його складові частини.



Рисунок 4.6 – 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 **енергія 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. 4.7), 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 вихідної речовини чи продукту реакції, густина, об'єм газу, маса осаду тощо.



Рисунок 4.7 – Енергетична діаграма реакції $AB+CD \rightarrow AC+BD$, де E_a – енергія активації, $E_{вих.}$ і $E_{прод.}$ – середня енергія вихідних реагентів і продуктів реакції відповідно

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. 4.8).

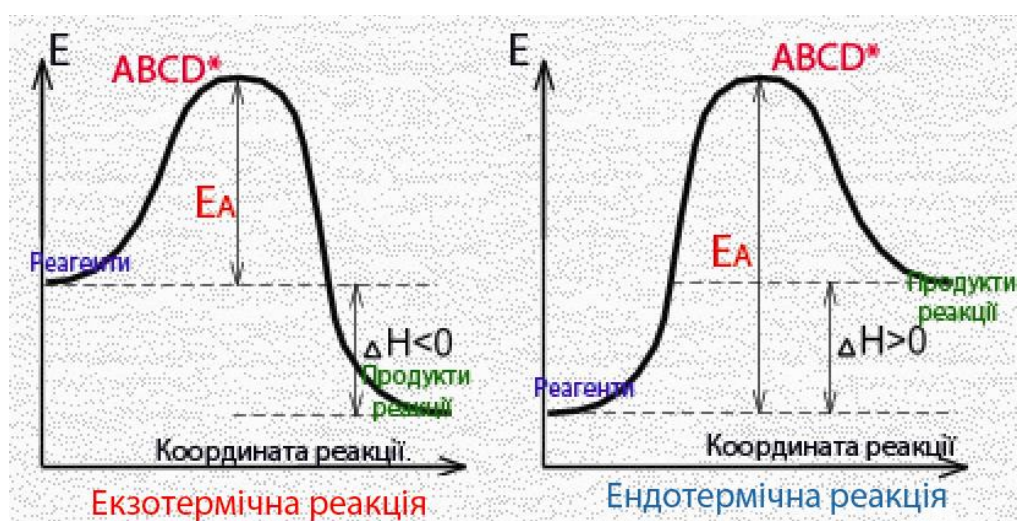


Рисунок 4.8 – Енергетична діаграма екзо- і ендотермічної реакції

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 низьких температур самочинно не горять на повітрі нафта, вугілля, деревина, хоча для реакцій їх окиснення енергія Гіббса ΔG має від'ємне значення.

4.2.3 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 **правило Вант-Гоффа**:

підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 \cdot \gamma^{(T_2-T_1)/10}, \quad (4.5)$$

де $(T_2-T_1) = \Delta T$ – змінення температури, ϑ_1 і ϑ_2 – початкова і кінцева швидкість реакції, γ – 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 γ змінюється у межах 2 – 4.

Якщо перетворити рівняння Вант-Гоффа (4.5), поділивши ліву і праву його частини на ϑ_1 , одержимо рівняння вигляду

$$\vartheta_2 / \vartheta_1 = \gamma^{(T_2-T_1)/10},$$

за допомогою якого легко обчислювати, у скільки разів швидкість реакції ϑ_2 при температурі T_2 більше (чи менше) швидкості ϑ_1 при температурі T_1 .

Рівняння (4.5) 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.):

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}, \quad (4.6)$$

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:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.7)$$

або

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (4.8)$$

Якщо концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль, то рівняння Арреніуса (4.6) дає змогу виразити залежність швидкості реакції від температури:

$$\vartheta = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}. \quad (4.9)$$

Згідно з рівнянням Арреніуса константа швидкості зменшується при зростанні енергії активації. Це рівняння дозволяє обчислювати константи швидкості (і саму швидкість) реакцій при різних температурах.

[ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 2](#)

4.3 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 **каталіз**.

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 катализатори називали інгібіторами. Такий поділ і дотепер можна зустріти у літературі, але останнім часом до нього звертаються все рідше.

*Речовина, яка уповільнює швидкість хімічних процесів, а сама при цьому не змінюється, називається **інгібітор**.*

Однак надалі зосередимося тільки на прискорюючому впливі катализаторів.

Катализаторам притаманні деякі специфічні особливості. Не піддаючись якісним і кількісним зміненням внаслідок реакції, вони зменшують енергію активації, але не впливають при цьому на термодинамічні показники реакції (ΔH , ΔG , ΔS) і на константу хімічної рівноваги, рівною мірою збільшуючи швидкість як прямої, так і зворотної реакції.

Механізм дії катализаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак достовірно доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, який у присутності катализаторів перебігає іншим шляхом, через інші проміжні стани. Активованій комплекс за участю катализаторів має меншу енергію, ніж комплекс без катализатора (рис. 4.9а), тому енергія активації каталітичної реакції $E_{A,к}$ нижча за енергію активації некаталітичної реакції E_A (рис.4.9б), тобто молекулам реагентів для взаємодії необхідно подолати значно нижчий енергетичний бар'єр.

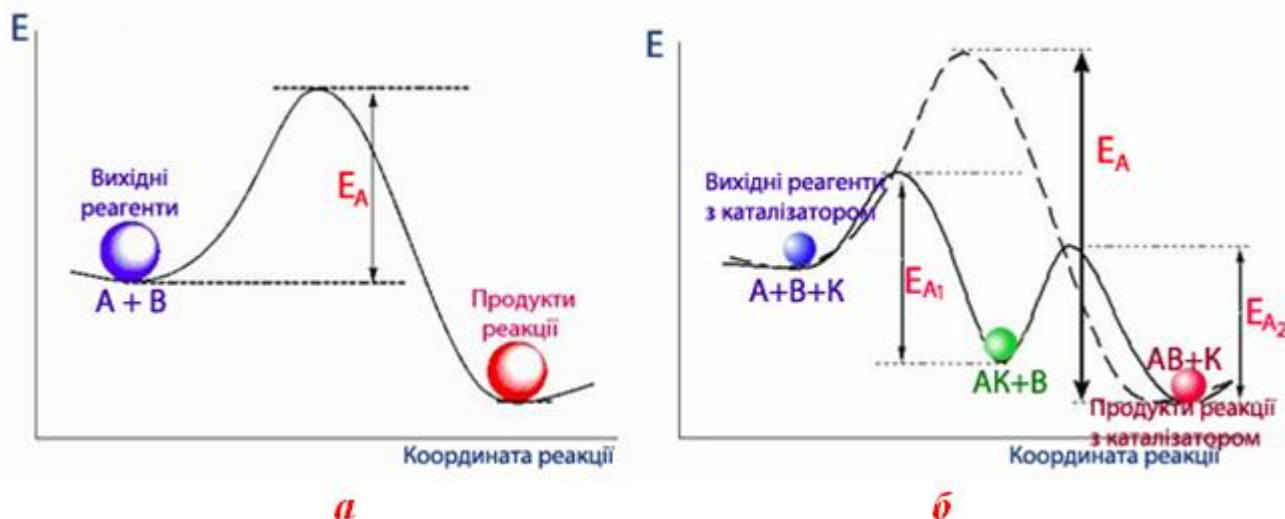


Рисунок 4.9 – Енергетична діаграма реакції: а) без катализатора; б) за наявності катализатора

За своїм агрегатним станом катализатори бувають твердими, рідкими і газоподібними, тому каталітичні процеси поділяються на *гомогенні* і *гетерогенні*.

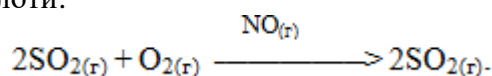
При **гомогенний катализ** всі реагуючі речовини утворюють з катализатором одну фазу (газоподібну або рідку). Механізм гомогенного каталізу пояснюється на основі проміжних сполук, які катализатор утворює з реагентами. Це сприяє зменшенню енергії активації. Наприклад, реакція між умовними реагентами А і В, яка проходить через активований комплекс АВ* за схемою



за наявності катализатора 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 катализатора $NO_{(r)}$, що використовується у виробництві сульфатної кислоти:



Часто при проведенні гомогенних реакцій використовуються такі газофазні катализатори, як атомарний хлор, пари йоду або води.

Більш поширеними є гомогенні каталітичні реакції у рідкій фазі, у яких роль каталізатора можуть виконувати розчинники (особливо вода), йони Гідрогену або гідроксид-іони. Каталіз йонами H^+ і OH^- називають *кислотно-основним*.

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, що регулює оптимальну концентрацію пероксидів у тканинах людини і тварин. Для порівняння: каталаза збільшує швидкість реакції розкладання H_2O_2 у 10^{10} разів, у той час як платина – у $1,2 \cdot 10^5$ разів.

При *гетерогенній 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. 4.10), тому звичайно використовують каталізатори з розвиненою поверхнею або наносять їх тонким шаром на пористий носій (вугілля, силікагель тощо).

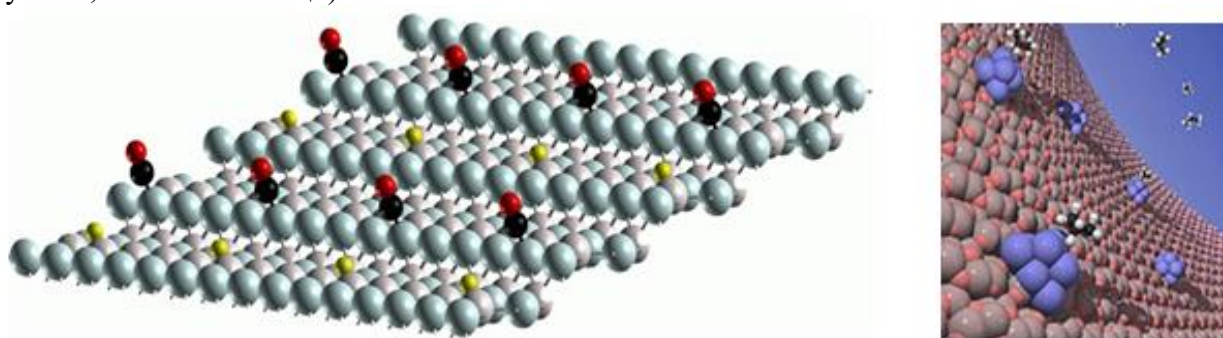


Рисунок 4.10 – Моделі поверхонь гетерогенних каталізаторів

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 каталізатору і виведення його з реакційного середовища. Типовим прикладом гетерогенного каталізу є процес окиснення сульфур (IV) оксиду $\text{SO}_{2(\text{г})}$ киснем $\text{O}_{2(\text{г})}$ на поверхні твердого каталізатору $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{тв})}$.

Важливою властивістю каталізаторів є їх *селективність* (вибірність) – здатність спрямовувати взаємодію одних і тих же самих речовин у різних напрямках для одержання бажаних продуктів.

Каталітична активність багатьох каталізаторів зростає при додаванні невеликих кількостей *протор* – каталітично неактивних речовин, присутність яких посилює дію каталізаторів. Наприклад, швидкість окиснення SO_2 на каталізаторі V_2O_5 зростає у сотні разів при додаванні проторів – сульфатів лужних металів.

У той же час існують речовини, які погіршують каталітичну активність каталізаторів – *каталітична отрута*. 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.

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІКИ 3 і 4

4.4 ШВИДКІСТЬ ГЕТЕРОГЕННИХ РЕАКЦІЙ

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні поділу фаз, яка і вважається реакційним простором.

Швидкість 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 Δv – різниця між кількістю речовини ($\Delta v = v_2 - v_1$) в кінцевий τ_2 і початковий τ_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. 4.11).

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 5

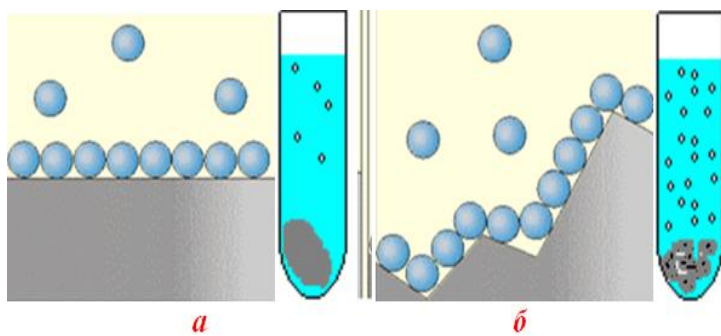
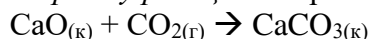


Рисунок 4.11 – Вплив площі дотику взаємодіючих фаз і стану поверхні на швидкість гетерогенної реакції



а) на ділянці, що має плоску поверхню, з твердою фазою (CaCO_3) може одночасно контактувати менша кількість молекул HCl і, як наслідок, виділяється менше продуктів – бульбашок 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. 4.12):

1. підведення однієї реагуючої речовини до поверхні іншої;
2. хімічна взаємодія на поверхні;
3. відведення продукту від поверхні.

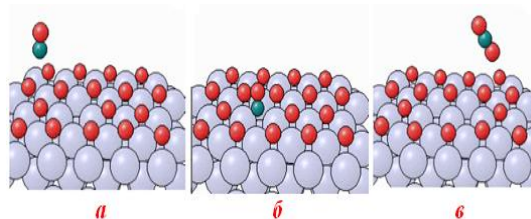


Рисунок 4.12 – Стадії гетерогенних реакцій:

а) підведення однієї реагуючої речовини до поверхні

Найповільніша стадія, яка визначає

швидкість реакції в цілому, називається **лімітуючи стадія**.

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 **дифузійний шар** – 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.

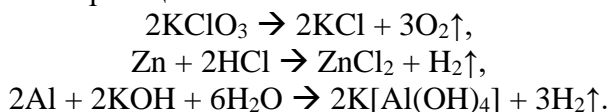
4.5 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

4.5.1 НЕОБОРОТНІ ТА ОБОРОТНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

Необоротні реакції – це такі хімічні реакції, які перебігають лише у прямому напрямі і тривають до повного витрачання реагентів.

Умови необоротності хімічних реакцій були розглянуті в темі 1. Зараз тільки згадаємо, що для необоротних реакцій притаманні такі ознаки: а) виділення осаду чи газу; б) утворення малодисоційованих сполук – слабких електролітів: води, слабкої кислоти чи слабкої основи; с) виділення великої кількості теплоти (горіння, вибух).

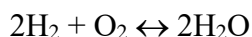
Приклади необоротних реакцій:



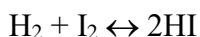
З точки зору термодинаміки, відповідно до рівняння Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) необоротні процеси супроводжуються зменшенням ентальпії ($\Delta H < 0$) і збільшенням ентропії ($\Delta S > 0$) – за таких умов енергія Гіббса завжди матиме від'ємне значення ($\Delta G < 0$), а це свідчить про можливість самочинного протікання необоротних реакцій.

Оборотні реакції – це такі хімічні реакції, які можуть відбуватися як у прямому, так і в зворотному напрямках.

Наприклад, реакція



при температурі 800-1500°C перебігає у прямому напрямку, а при 3000-4000°C – у зворотному. А для реакції



при 300-400°C характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку одночасно. 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, напружену в протилежні боки (\leftrightarrow чи \rightleftharpoons).

4.5.2 УМОВА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

Оборотні реакції найчастіше супроводжуються зменшенням ентальпії ($\Delta H < 0$) і ентропії ($\Delta S < 0$) системи, причому ΔG може мати від'ємне значення (якщо переважає ентальпійний фактор ΔH) 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 (ΔH) 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.

Хімічна рівновага 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. 4.13).



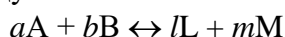
Рисунок 4.13 – Оборотні реакції: до досягнення системою стану хімічної рівноваги швидкість прямої реакції зменшується (у міру витрачання вихідних речовин), а швидкість зворотної – навпаки, зростає завдяки збільшенню концентрації продуктів реакції. Після встановлення хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій зрівнюються

Подібний динамічний характер має хімічна рівновага і при фазових перетвореннях: випаровування \leftrightarrow конденсація, кристалізація речовини з розчину \leftrightarrow розчинення кристалів, сублімація парів з твердої фази \leftrightarrow кристалізація речовини з газоподібного стану, а також при хімічному процесі «димеризації молекул \leftrightarrow розпад димеру», як це спостерігається при переході $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$.

4.5.3 КОНСТАНТА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

У стані хімічної рівноваги концентрації (або парціальні тиски у випадку газів) вихідних речовин і продуктів реакції, називаються **рівноважні концентрації** (або рівноважними парціальними тисками).

Для реакції загального вигляду



швидкості прямої (ϑ_1) і зворотної (ϑ_2) реакцій згідно з законом діючих мас дорівнюють:

$$\vartheta_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b,$$

$$\vartheta_2 = k_2 [L]^l \cdot [M]^m,$$

де за допомогою квадратних дужок ($[A]$, $[B]$, $[L]$, $[M]$) позначені рівноважні концентрації речовин А, В, L і М, а буквами a , b , l і m – коефіцієнти перед формулами речовин. Нагадаємо,

що при більш точних розрахунках замість коефіцієнтів використовують величини експериментально визначених порядків реакції за відповідними реагентами.

Але у стані хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакції 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

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$
(4.10)

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 **константа рівноваги**:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$
(4.11)

Аналогічний вигляд матиме константа рівноваги для газофазних реакцій з використанням парціальних тисків (P'):

$$K_p = \frac{(P'_L)^l \cdot (P'_M)^m}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b}.$$
(4.12)

Рівняння (4.11) і (4.12) є варіантами математичного виразу **закон 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 **константа рівноваги**.*

Оскільки константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса рівнянням ізотерми Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$
(4.13)

то за відомим значенням ΔG можна розрахувати константу хімічної рівноваги:

$$K_p = \exp(\Delta G^0 / RT).$$
(4.14)

Якщо всі реагенти перебувають у газоподібному стані і підпорядковані законам ідеальних газів, то зв'язок між K_c і K_p можна виразити залежністю

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v},$$
(4.15)

де Δv – змінення кількості речовини (моль) газів у результаті реакції: $\Delta v = (l+m) - (a+b)$.

Як впливає з рівнянь (4.14) і (4.15) константа рівноваги залежить від температури. Якщо в (4.13) 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

$$K_p = \exp(-\Delta H^0/RT) \exp(S^0/R).$$
(4.16)

Із зростанням абсолютного значення ΔH і зниженням температури чутливість константи рівноваги до змінювання температури підвищується.

4.5.4 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 **зміщення**, або **зсув хімічної 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 **принцип Ле-Шательє** (1882 р.):

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.

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.

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 6

4.6 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Приклад 4.1. Скласти кінетичне рівняння для гомогенної газофазної реакції $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

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:

$$v = k C^2_{\text{H}_2\text{S}} \cdot C^3_{\text{O}_2}$$

Приклад 4.2. Записати кінетичне рівняння для реакції, що проходить за схемою:

а) $\text{CaCO}_3(\text{т}) + 2\text{HCl}(\text{р}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{р}) + \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{р})$; б) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{FeO}(\text{т}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$.

Розв'язок. У випадку гетерогенних реакцій концентрація твердої фази вважається постійною і не вноситься в кінетичне рівняння, тому маємо:

$$\text{а) } \vartheta = k_1 C^2_{\text{HCl}(г)}; \quad \text{б) } \vartheta = k_1 C^3_{\text{H}_2(г)}$$

$$\text{а) } \vartheta = k_1 C^2_{\text{HCl}(р)}; \quad \text{б) } \vartheta = k_1 C^3_{\text{H}_2(р)}$$

Приклад 4.3. При 509^0 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:

$$\vartheta_{\text{поч}} = k C(\text{H}_2)_{\text{вих}} \cdot C(\text{I}_2)_{\text{вих}} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}$$

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:

$C(\text{I}_2) = 0,05 - 0,01 = 0,04$ моль/л. При цьому швидкість реакції

$$\vartheta = k C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2) = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}$$

Порівняно із початковою швидкість реакції зменшиться у

$$\vartheta_{\text{поч}} / \vartheta = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7 \text{ разів.}$$

Приклад 4.4. 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: $[\text{NO}]_{\text{вих}} = a$, $[\text{O}_2]_{\text{вих}} = b$. Тоді початкова швидкість реакції

$$\vartheta_{\text{поч}} = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = k a^2 b$$

При підвищенні тиску в 2 рази концентрації теж зростуть удвічі:

$$[\text{NO}]_1 = 2a; \quad [\text{O}_2]_1 = 2b,$$

а швидкість реакції буде дорівнювати:

$$\vartheta_1 = k (2a)^2 \cdot 2b = k 4a^2 \cdot 2 = 8ka^2 \cdot b = 8\vartheta_{\text{поч}}$$

Тобто швидкість реакції збільшиться у 8 разів.

Приклад 4.5. У скільки разів зросте швидкість реакції $3\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \rightarrow 2\text{D}_{(г)}$, що проходить у закритій посудині, якщо концентрації вихідних речовин збільшити у 3 рази?

Решеніє. Позначимо концентрації (моль/л) вихідних речовин А і В буквами a і b відповідно і запишемо кінетичне рівняння:

$$\vartheta = ka^3b$$

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 ϑ_1/ϑ . 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 4.6. Температурний коефіцієнт деякої реакції дорівнює 3. Як зміниться швидкість реакції при зниженні температури на 40^0 ?

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 40^0 швидкість реакції зменшиться у 81 разів.

Приклад 6.7. При підвищенні температури від 40^0C до 60^0C 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 4.8. Записати вираз константи рівноваги для оборотних процесів: а) $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(г)}$;

б) $2\text{Fe}(\text{OH})_{3(г)} + 6\text{HCl}_{(р)} \leftrightarrow 2\text{FeCl}_{3(р)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(р)}$.

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 числівнику:

$$K = \frac{[\text{NH}_{3(г)}]^2}{[\text{N}_{2(г)}] \cdot [\text{H}_{2(г)}]^3}$$

б) для гетерогенних реакцій концентрація конденсованої фази вважається постійною, тому її не зазначають у виразі константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{FeCl}_{3(g)}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_{(g)}]^3}{[\text{HCl}_{(g)}]^6}$$

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 4.9. Обчислити константу рівноваги за деякої температури у газофазній системі $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$, якщо початкова концентрація NO_2 дорівнювала 0,30 моль/л, а до встановлення рівноваги прореагувало 80% NO_2 .

Розв'язок. Концентрація Нітроген (IV) оксиду 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 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_2 , і вдвічі менша кількість O_2 порівняно з витраченою кількістю NO_2 , тобто:

$$v(\text{NO})_{\text{рівн}} = v(\text{NO}_2)_{\text{реакц}}, \quad v(\text{O}_2)_{\text{рівн}} = 1/2 v(\text{NO}_2)_{\text{реакц}}.$$

Тоді рівноважні концентрації NO і O_2 дорівнюють:

$$\begin{aligned} [\text{NO}]_{\text{рівн}} &= [\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 0,24 \text{ моль/л,} \\ [\text{O}_2]_{\text{рівн}} &= 1/2 [\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 1/2 \cdot 0,24 = 0,12 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

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 4.10. Рівновага у системі $2\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow 4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$ 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_2 і H_2O , 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_2 через x і складемо пропорцію з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції

$$\begin{array}{l} 2 \text{ моль } \text{Cl}_2 \text{ —————} > 4 \text{ моль } \text{HCl,} \\ x \text{ моль/л } \text{Cl}_2 \text{ —————} > 1,2 \text{ моль/л } \text{HCl,} \\ \quad \quad \quad 2 \cdot 1,2 \\ x = \frac{\quad \quad \quad}{4} = 0,6 \text{ моль/л.} \end{array}$$

Оскільки внаслідок реакції до встановлення рівноваги витрачено 0,6 моль/л Cl_2 , 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_2O в рівнянні реакції стоїть такий самий коефіцієнт, що й перед формулою Cl_2 , звідки робимо висновок, що витрачена концентрація H_2O 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 4.11. Обчислити рівноважні концентрації речовин у системі $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2_{(г)}$ 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_2 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:

$$[\text{CO}] = 1,5 \text{ моль/л; } [\text{H}_2] = 1,5 \text{ моль/л; } [\text{H}_2\text{O}] = 3 - x = 1,5 \text{ моль/л; } [\text{CO}_2] = 3 - x = 1,5 \text{ моль/л.}$$

У тому випадку, коли константа рівноваги невідома, її можна обчислити на основі термодинамічних даних реакції, тобто: $K_p = \exp(-\Delta G^0/RT)$ і $K_c = K_p (RT)^{-\Delta \nu}$.

Приклад 4.12. Як впливає підвищення тиску на стан рівноваги в оборотній гетерогенній системі $Fe_3O_{4(r)} + CO_{(r)} \leftrightarrow 3FeO_{(r)} + CO_{2(r)}$?

Розв'язок. Запишемо вирази швидкостей прямої (ϑ_1) та зворотної (ϑ_2) реакцій:

$$\vartheta_1 = k_1 [CO]; \quad \vartheta_2 = k_2 [CO_2].$$

Швидкість гетерогенної реакції не залежить від концентрації твердої фази ($Fe_3O_{4(r)}$ і $FeO_{(r)}$), 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 змінення рівноваги не відбувається.

Приклад 4.13. В якому напрямку буде зміщуватися рівновага у гомогенній газофазній системі $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow SO_3$, якщо при постійній температурі збільшити тиск у 4 рази?

Розв'язок. Відповідно до закону діючих мас швидкості прямої ($\vartheta_{пр}$) і зворотної ($\vartheta_{обр}$) реакцій виражаються за допомогою кінетичних рівнянь:

$$\vartheta_{пр} = k_1 \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2],$$

$$\vartheta_{звор} = k_2 \cdot [SO_3]^2.$$

Збільшення тиску в 4 рази викличе збільшення концентрації кожної речовини у системі теж у 4 рази. Тоді швидкості прямої ($\vartheta'_{пр}$) і зворотної ($\vartheta'_{звор}$) реакцій зростуть так:

$$\vartheta'_{пр} = k_1 \cdot (4[SO_2])^2 \cdot 4[O_2] = 64k_1 \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2] = 64\vartheta_{пр},$$

$$\vartheta'_{звор} = k_2 \cdot (4[SO_3])^2 = 16k_2 \cdot [SO_3]^2 = 16\vartheta_{звор}.$$

Розрахунки доводять, що при підвищенні тиску в системі у 4 рази швидкість прямої реакції зростає в 64 рази, а швидкість зворотної – тільки у 16 разів. З цього випливає, що хімічна рівновага зміщується у бік перебігу прямої реакції.

Приклад 4.14. Як буде зміщуватися рівновага в системі $CH_4 + 2H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$, $\Delta H > 0$ при додаванні CH_4 ; при збільшенні тиску; при підвищенні температури?

Розв'язок. а) Якщо в систему додати CH_4 , тобто збільшити його концентрацію, прискориться пряма реакція і рівновага буде зміщуватися у бік витрачення доданої речовини, тобто вправо. Прискорення прямої реакції приведе до збільшення концентрації продуктів реакції CO_2 і 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, залишалося 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:

$$K = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]^4}{[CH_4] \cdot [H_2O]^2},$$

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 4.15. При деякій температурі у газофазній системі $A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C_{(r)}$, $\Delta H^0 < 0$ 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 ϑ_1 і зворотної ϑ_2 реакцій у стані рівноваги дорівнюють:

$$\vartheta_1 = k_1 a \cdot b,$$

$$\vartheta_2 = k_2 c.$$

Припустимо, що тиск у системі підвищився у n разів. Відповідно до цього концентрація кожної речовини теж зростає у n разів, а швидкості прямої ($\vartheta'_{пр}$) і зворотної ($\vartheta'_{обр}$) реакцій тепер стали такими:

$$\vartheta'_{пр} = k_1 n a \cdot n b = n^2 k_1 a \cdot b = n^2 \vartheta_1,$$

$$\vartheta'_{звор} = k_2 n \cdot c = n k_2 c = n \vartheta_2.$$

Видно, що при підвищенні тиску у n разів швидкість прямої реакції зростає 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. Тоді 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 – зворотній), 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.

4.7 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 ураховують 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.

4.8 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

- 1 Що називається хімічною кінетикою? Які задачі вона вирішує?
- 2 Що називається молекулярністю реакцій, елементарним актом взаємодії? На які групи поділяються реакції за молекулярністю?
- 3 Охарактеризуйте поняття: швидкість гомогенної реакції.
- 4 У чому полягає різниця між середньою та істинною швидкостями реакції?
- 5 В яких одиницях вимірюється швидкість реакції?
- 6 Від яких чинників залежить швидкість реакції?
- 7 Сформулюйте закон діючих мас. Чи правильно у ролі показників ступенів використовувати стехіометричні коефіцієнти?
- 8 Що називається активованим комплексом?
- 9 Які зіткнення між молекулами є ефективними?
- 10 Охарактеризуйте енергію активації.
- 11 Сформулюйте правило Вант-Гоффа.
- 12 Як відображається вплив температури на швидкість реакції за допомогою рівняння Арреніуса?
- 13 Що називається каталізом і каталізатором?
- 14 Які речовини називаються промоторами і каталітичними отрутами?
- 15 У чому полягає гомогенний і гетерогенний каталіз?
- 16 Які особливості мають гетерогенні реакції?
- 17 Які реакції належать до оборотних, а які – до необоротних?
- 18 Що є умовою хімічної рівноваги? Що таке хімічна рівновага?
- 19 Виведіть константу хімічної рівноваги і сформулюйте закон діючих мас для стану рівноваги.

- 20 Як константа рівноваги пов'язана з термодинамічними функціями?
- 21 Що називається зміщенням хімічної рівноваги?
- 22 Як впливають на хімічну рівновагу зовнішні фактори?
- 23 Сформулюйте принцип Ле-Шательє і поясніть його на прикладі.

Лекція 5 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. 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 Приклади розв'язання типових задач
- 7 Висновки
- 8 Запитання для самоперевірки

5.1 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. Отже, дисперсна система містить щонайменше два компоненти, тому розрізняють два поняття: дисперсна фаза і дисперсійне середовище (рис. 5.1).

Дисперсна система – суміш, 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.

Дисперсійне середовище – це середовище, в якому рівномірно розподілені частинки дисперсної фази. Ознакою дисперсійного середовища є його безперервність.

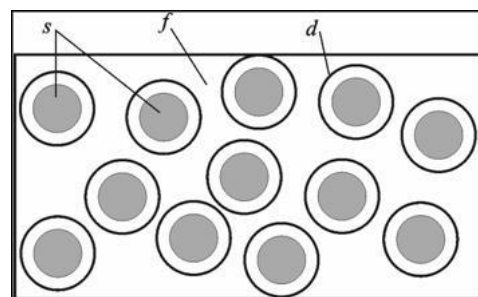


Рисунок 5.1 – Дисперсна система: *s* – частинки дисперсної фази (у вигляді дрібних твердих кристаликів, крапель рідини, бульбашок газу, асоціатів молекул чи йонів), *d* – адсорбційний шар, *f* – однорідне дисперсійне середовище

Дисперсну фазу можна відділити від дисперсійного середовища фізичним способом (центрифугуванням, сепаруванням, відстоюванням тощо).

Класифікація за ступенем дисперсності. Залежно від розмірів частинок дисперсної фази дисперсні системи умовно поділяються на три групи.

1. **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; їх можна роздивитися у звичайному мікроскопі. До них належать суспензії, емульсії, пил, піна тощо.

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. 5.2).

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. 5.3). Для запобігання розшаруванню емульсій в них додають *емульгатори* – речовини, що надають емульсіям агрегатну стабільність.

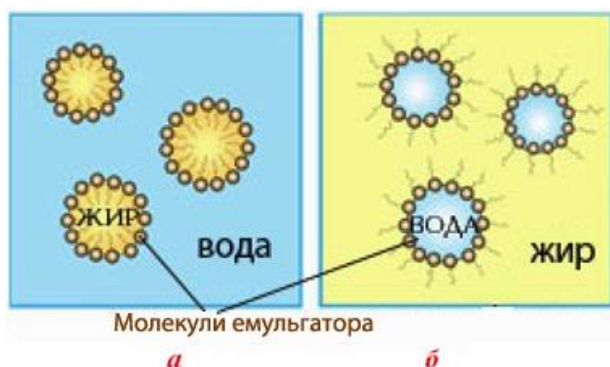


Рисунок 5.2 – Структура емульсій: а) дисперсна система, що містить рідку дисперсну фазу (жир) і рідке дисперсійне середовище (вода); б) дисперсна система, в якій дисперсною фазою є вода, а дисперсійним середовищем – рідкий жир (олія)

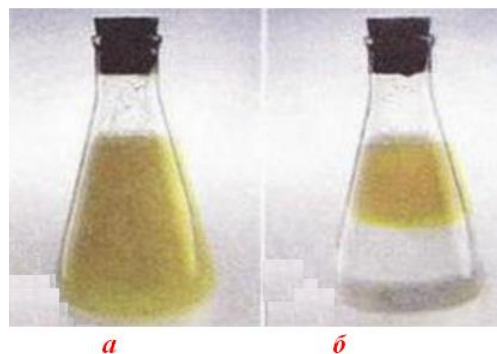


Рисунок 5.3 – Емульсії: а) дисперсна система, що складається з рідкої дисперсної фази (олія) і рідкого дисперсійного середовища (води); б) розшарування емульсії на складові частини

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.

2. **Мікрогетерогенні** (або **тонкодисперсні**) проміжні **системи** з розміром частинок 10^{-5} – 10^{-7} м. До них належать тонкі зависі, дими, поруваті тверді тіла.
3. **Ультрамикрогетерогенні** (або **колоїдно-дисперсні**) **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 *гідрозольми*, а якщо органічна рідина — *органозольми*.

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 ультрамікроскопа чи електронного мікроскопа;
- розсіювання променів світла колоїдними частинками, внаслідок чого в ультрамікроскопі вони мають вигляд світних цяток, що перебувають у безперервному хаотичному русі – ефект Тиндаля (рис. 5.4);
- 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.

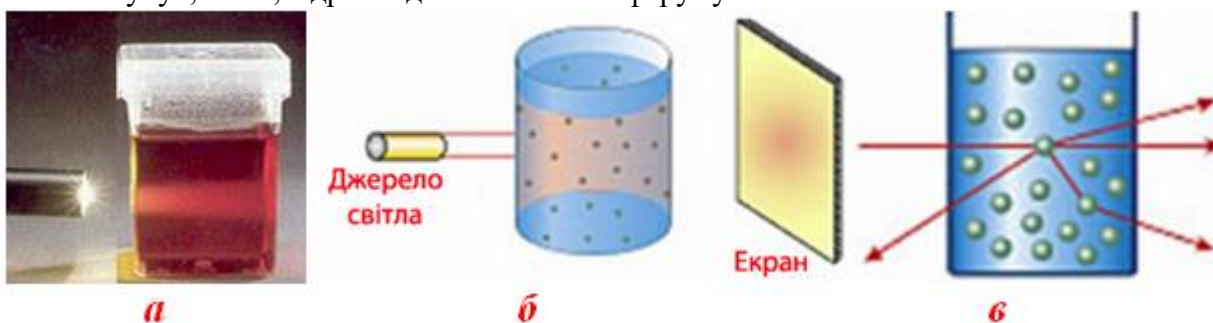


Рисунок 5.4 – Ультрамікрогетерогенна (тонкодисперсна) система: а) колоїдний розчин; б) розсіювання світла колоїдним розчином (ефект Тиндаля); в) схема відхилення тонкого променя світла при проходженні через колоїдний розчин

5.2 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 між компонентами, що зумовлює прозорість і високу стійкість розчинів, тому вони самочинно не розділяються на складові частини протягом тривалого часу (рис. 5.5).

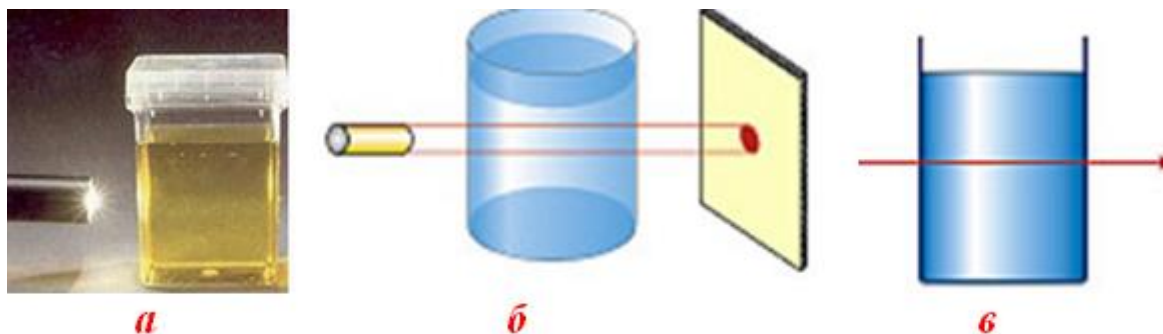


Рисунок 5.5 – Істинний розчин: а) прозорий водний розчин; б) точкова пляма світла на екрані після проходження тонкого променя світла через істинний розчин; в) схема проходження променя світла через істинний розчин без відхилення

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.

1. **Газоподібні розчини** – це суміш газів, що не взаємодіють між собою (рис. 5.6а), наприклад, повітря (суміш N_2 , O_2 , CO_2 та ін.), природний газ.
2. **Рідкі розчини** – це однофазні гомогенні системи (рис. 5.6б), 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, бензен, тетрахлорометан тощо).

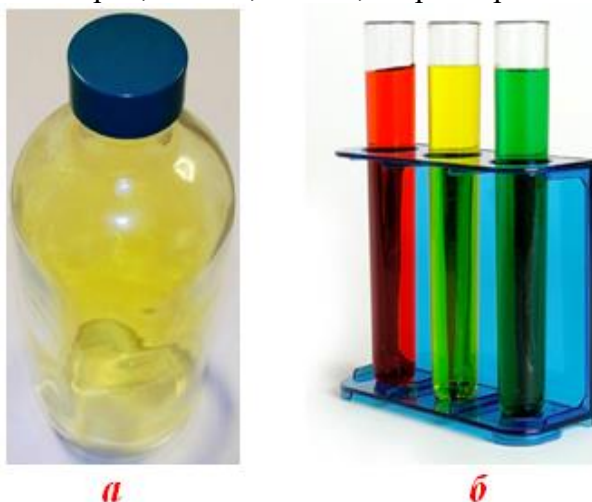


Рисунок 5.6 – Агрегатний стан розчинів: а) газоподібний; б) рідкий

3. **Тверді розчини**, які можуть утворюватися солями, металами чи оксидами. Тверді розчини поділяються на два типи:
 - **Тверді розчини заміщення** (рис. 5.7а), компоненти яких мають однотипну кристалічну решітку і близькі розміри частинок;
 - **Тверді розчини вкорінення** (рис. 5.7б) утворюються внаслідок закріплення молекул, атомів чи йонів однієї речовини у порожнинах кристалічної решітки іншої речовини.

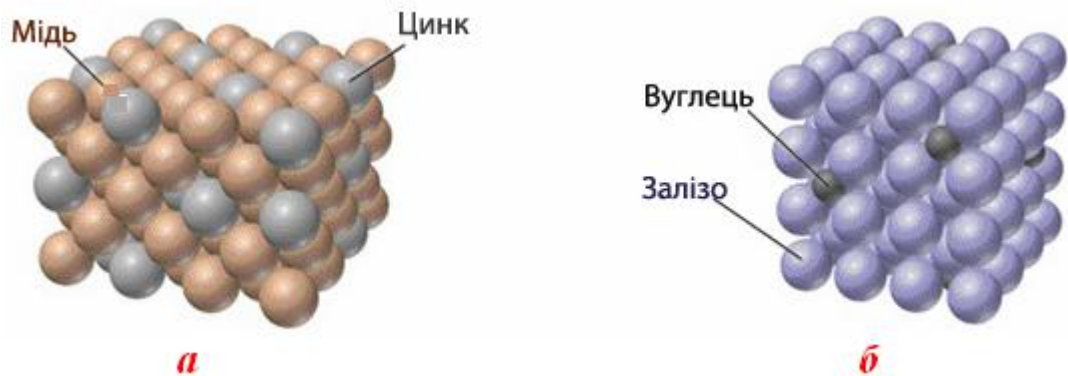


Рисунок 5.7 – Тверді розчини: а) заміщення; б) вкорінення

5.3 УТВОРЕННЯ РОЗЧИНІВ

Фізична теорія розчинів (Вант-Гофф, 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 (Д.І.Менделєєв) розглядає розчин як динамічну систему, між рівноцінними компонентами якої – розчинником і розчиненою речовиною – відбувається хімічна взаємодія.

Сучасна теорія розчинів (Каблуков, Кістяковський) є поєднанням фізичної і хімічної теорій. Відповідно до неї процес розчинення є складною сукупністю фізико-хімічних явищ, серед яких виділяють *три основні етапи*.

1. *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: $\Delta H_{\text{руйн}} > 0$.
2. *Хімічна взаємодія* (рис. 5.8а) розчинника з частинками речовини – так звана **сольватація** (або **гідратація**, якщо розчинником є вода). При цьому утворюються **сольвати** (або **гідрати**) – *нестійкі хімічні сполуки частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника (або води)* (рис. 5.8б).

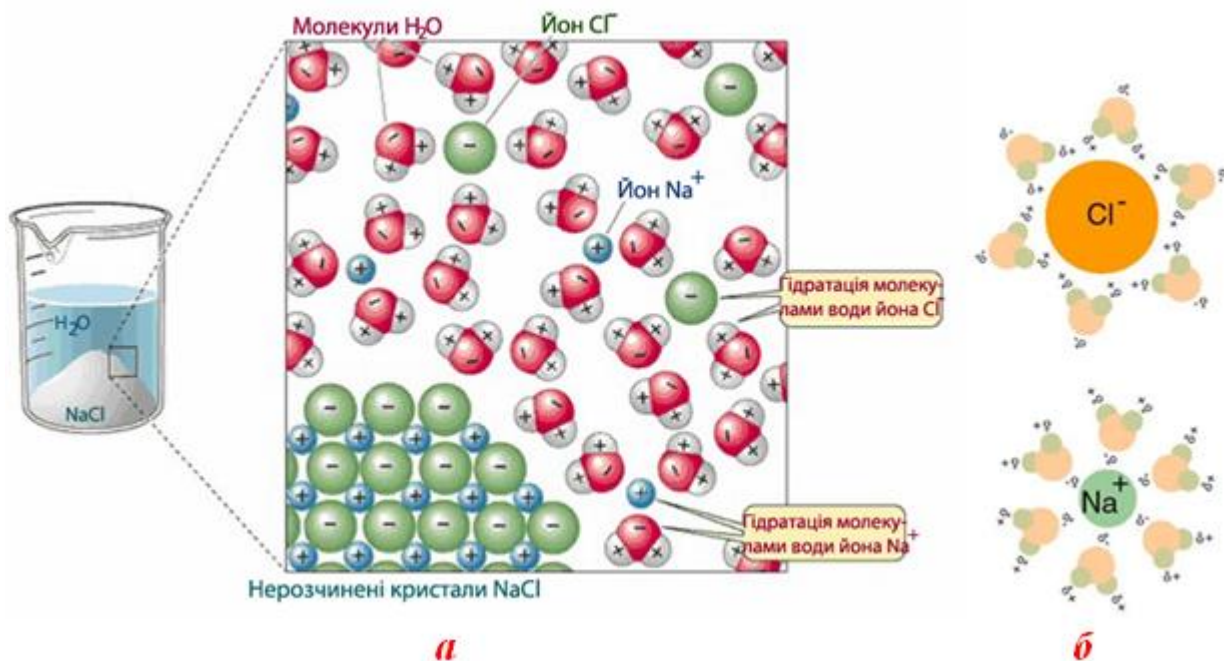


Рисунок 5.8 – Утворення розчину солі: а) схема розчинення кристалів NaCl; б) гідратовані йони Na⁺ і Cl⁻

Завдяки виникненню нових зв'язків у процесі сольватації, енергія вивільняється і спостерігається виділення теплоти. Ентальпія системи при цьому зменшується: $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$. Слід зазначити, що зменшення ентальпії системи залежить від розмірів йонів, які піддаються сольватації: чим меншим є радіус йона, тим сильніше він сольватується.

Утворення сольватів супроводжується зовнішніми ознаками, наприклад, зміненням об'єму при змішуванні етанолу C₂H₅OH з водою, виділенням теплоти внаслідок розчинення H₂SO₄ у воді, зміненням забарвлення (білий CuSO₄ утворює синій розчин, сині кристали CoCl₂ – 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. Цікаво, що при випаровуванні води-розчинника із розчину залишається рожевий осад складу CoCl₂·6H₂O, а при випаровуванні ацетону-розчинника – блакитний осад складу CoCl₂·6(CH₃)₂CO. Це – кристалосольвати.

Отже, існування сольватів (гідратів) у розчинах підтверджується можливістю виділення з них *твердих сполук* – **кристалосольвати** (**кристалогідрати** – у випадку, коли розчинником є вода), у кристалічній ґратці яких міститься деяка кількість молекул розчинника. Так, якщо білі кристали CuSO₄ розчинити у воді, розчин набуває синього забарвлення внаслідок утворення гідратів. При тривалому обережному нагріванні такого розчину в осад випадають кристали синього кольору складу CuSO₄·5H₂O (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 CuSO₄. 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 CaCl₂·6CH₃OH, Mg(ClO₄)₂·6CH₃OH.

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 1

3. 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

$$\Delta H = \Delta H_{\text{руйн}} + \Delta H_{\text{сольтв}} + \Delta H_{\text{диф}}$$

може бути додатним (ендотермічне розчинення) чи від'ємним (екзотермічне розчинення).

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 2

Якщо у воді розчиняються гази чи рідини, то енергія $\Delta H_{\text{руйн}}$ для розриву зв'язків невелика і розчинення супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{розч-ня}} < 0$). При розчиненні кристалічних речовин, руйнування решітки потребує значної витрати енергії. Тому розчинення твердих речовин у воді частіше протікає з поглинанням теплоти ($\Delta H_{\text{розч-ня}} > 0$) і належить до ендотермічних процесів.

Процес розчинення відбувається самочинно ($\Delta G < 0$) до досягнення розчином стану насичення. Однак тепловий ефект (ΔH) і змінення ентропії (ΔS) 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 ΔH , 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 ΔH і енергія Гіббса процесу буде додатною ($\Delta G > 0$), тобто розчинення самочинно не відбуватиметься.

7.4 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 ω – це величина, яка визначається відношенням маси розчиненої речовини ($m_{\text{реч}}$) до маси усього розчину ($m_{\text{розч}}$) і вимірюється у частках одиниці:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \quad (5.1)$$

Однак іноді масову частку виражають у відсотках – у цьому випадку її можуть називати *відсотковою концентрацією*, або *масовою часткою у відсотках*:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

З рівняння (5.2) 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 ($\nu_{\text{реч}}$) до об'єму розчину ($V_{\text{розч}}$), виміряному в літрах:

$$C_M = \frac{V_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} = \frac{m_{\text{реч}}}{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}} \quad (5.3)$$

Молярність розчину виражається у [моль/л], але замість цієї розмірності дозволено позначати її великою літерою M , наприклад, записи 2 моль/л H_2SO_4 і $2M$ H_2SO_4 є рівноцінними. Вони вказують на розчин сульфатної кислоти, в одному літрі якого міститься 2 моль H_2SO_4 . Розчини, в 1 л яких міститься 0, 1 моль і 0,01 моль розчиненої речовини називаються відповідно **децимолярний розчин** і **сантимолярний розчин**.

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:

$$C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V_{\text{розч}}} \quad (5.4)$$

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.

За допомогою нормальної концентрації можна виразити окремий випадок **закон еквівалентів щодо обмінних реакцій** у розчинах:

взаємодія між розчинами відбувається в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їх нормальностям (молярним концентраціям еквівалентів):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}, \quad \text{або } N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad (5.5)$$

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:

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \quad \text{і} \quad V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2} \quad (5.6)$$

4. **Моляльна концентрація**, або **моляльність** C_m – це величина, яка визначається відношенням кількості розчиненої речовини ($\nu_{\text{реч}}$) до маси розчинника ($m_{\text{розч-ка}}$), виміряної у кілограмах:

$$C_m = \frac{\nu \cdot 1000}{m_{\text{розч-ка}}} \quad (5.7)$$

Отже, моляльність показує число молів розчиненої речовини, що приходиться на 1 кг (1000 г) розчинника, тому вона виражається у [моль/кг]. Як правило, у більшості стехіометричних розрахунків кількість речовини (ν) звичайно вимірюють у г/моль, а масу розчинника ($m_{\text{розч-ка}}$) – у грамах, тому для приведення моляльної концентрації до відповідної розмірності у числівнику рівняння (7.7) необхідно ставити

число 1000. Якщо ж маса розчинника буде вимірюною у кг, тоді перемножувати числівник на 1000 не потрібно.

5. Мольна частка χ – це величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини ν_1 до загальної кількості всіх речовин у розчині (тобто суми числа молів розчиненої речовини ν_1 і числа молів розчинника ν_2). Раніше мольна частка позначалася великою літерою **N**, але в останній час уведено нове позначення – грецькою буквою χ (хі), тому необхідно брати до уваги обидва варіанти:

$$\chi = N_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}. \quad (5.8)$$

6. Титр T – це величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до об'єму розчину, вимірюваному у літрах.

$$T = \frac{m_{\text{реч}} \cdot 1000}{V_{\text{розч}}}. \quad (5.9)$$

Інакше кажучи, титр показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1 мл розчину, тому вимірюється в [г/мл]. Відносно формули (7.9) 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.

5.5 РОЗЧИННІСТЬ

*Здатність речовини рівномірно розподілятися у всьому об'єму розчинника називається **розчинність**.*

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 γ , яким найчастіше користуються в інженерних розрахунках, і розчинність s , до якої зазвичай звертаються у розрахунках з аналітичної хімії.

***Коефіцієнт розчинності γ** – це величина, що показує, скільки грамів речовини може максимально розчинитися у 100 г розчинника при даній температурі.*

Наприклад, запис $\gamma_{\text{Pb(NO}_3)_2}^{18} = 51,7$ означає, що при 18⁰С у 100 г води може максимально розчинитися 51,7 г солі Pb(NO₃)₂. Якщо у такий розчин внести ще декілька кристаликів Pb(NO₃)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. 5.9б).

Розчин, у якому за даної температури речовина більш не розчиняється і встановлюється динамічна рівновага між розчиненою речовиною у

розчині та її осадом, називається **насичений розчин**, а молярна концентрація насиченого розчину – **розчинність s** :

$$s = C_{M(\text{насич})}.$$

Отже, розчинність s – це молярна концентрація речовини в насиченому розчині, тому s виражається у [моль/л], її використовують для розрахунків поряд із коефіцієнтом розчинності γ .

Розчин, що містить менше розчиненої речовини, ніж необхідно для його насичення, називається **ненасичений розчин**.

У ненасиченому розчині відбувається самочинний процес розчинення твердої фази, внаслідок якого вся речовина опиняється у розчині (рис. 5.9а).

Поняття «насичені» й «ненасичені» розчини не слід ототожнювати з поняттями «концентровані» та «розведені» розчини. Існує багато малорозчинних речовин (CaCO_3 , CaSO_4), насичені розчини яких мають низьку концентрацію.

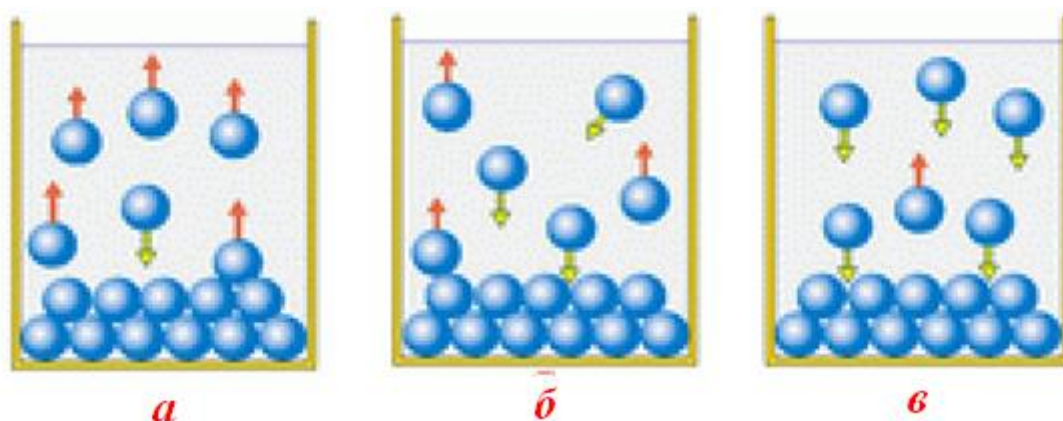


Рисунок 5.9 – Співвідношення між кількістю частинок, що випадають в осад і розчиняються у розчині: а) ненасиченому; б) насиченому; в) пересиченому

Деякі речовини можуть утворювати так звані *пересичені розчини* (рис. 5.9 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 **пересичений розчин**.*

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. 5.10).

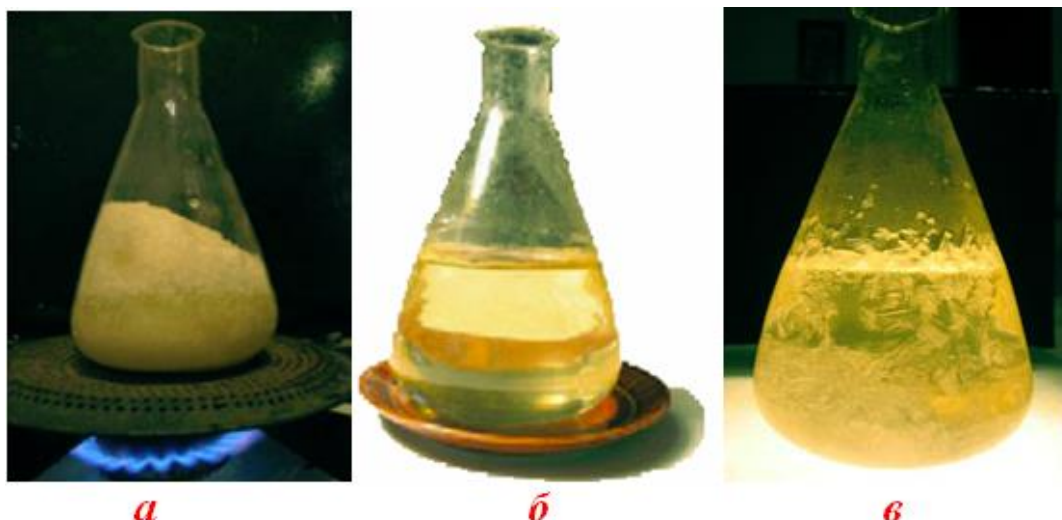


Рисунок 5.10 – Утворення пересиченого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: а) нагрівання твердого кристалогідрату Натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; б) за рахунок води, що містилася у кристалогідраті та вивільнилася при його нагріванні, відбувається 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

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 3

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.

5.5.1 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 N_2 і NH_3 у воді неоднакові, оскільки амоніак утворює гідрат ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 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 H_2O розчиняється близько 700 л NH_3 і лише 0,02 л N_2 .

Залежність розчинності газів від тиску виражає **закон Генрі**:

розчинність газів у рідині за умов сталої температури прямо пропорційна його парціальному тиску

$$m = k \cdot P, \quad (5.10)$$

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. Тому кип'ятіння розчину дає змогу практично повністю позбутися розчинених у воді газів. 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°C починає кипіти нероздільна суміш HCl і H_2O .

*Розчин, що не розділяється на компоненти при температурі кипіння, називається **азеотропний розчин**, або **азеотроп**.*

Азеотропні суміші дуже часто утворюються і в системі рідина-рідина. Наприклад, вода і етанол утворюють азеотропну суміш, що містить 95,6% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в 4,4% H_2O і має температуру кипіння $78,15^\circ\text{C}$.

5.5.2 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 **критична температура 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 (168⁰С) двохфазна 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 (Т_{кр}=12,5⁰С), триметилпіридину і води (Т_{кр}=57⁰С).

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 компонента в двох рідинах, які перебувають у контакті, але не змішуються між собою. Це явище підкоряється **закон 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:

$$K_{\text{розп}} = C_A / C_B, \quad (5.11)$$

де $K_{\text{розп}}$ – коефіцієнт розподілення; C_A і C_B – молярні концентрації третього компонента у рідинах (фазах) А і В. Наприклад, коефіцієнт розподілення I₂ між C₂H₅ОН і CS₂ при 18⁰С дорівнює 2,8, між CCl₄ і H₂O – 85, а між CS₂ і H₂O – 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 розподілювальній хроматографії.

5.5.3. 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 Ca(OH)₂, гіпс CaSO₄·2H₂O.

У деяких випадках змінення розчинності при підвищенні температури зумовлене зміною складу твердої фази, що насичує розчин. Наприклад, розчинність кристалогідрату Na₂SO₄·10H₂O збільшується при нагріванні до 32,4⁰С, але при цій температурі Na₂SO₄·10H₂O зневоднюється, а розчинність Na₂SO₄ вже зменшується з підвищенням температури.

Дані щодо розчинності індивідуальних солей при різних температурах наводяться у спеціальних довідниках. Залежність розчинності твердих речовин від температури покладено в основу метода очищення сполук перекристалізацією.

5.6 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Приклад 5.1. Розрахувати маси солі і води, що потрібні для приготування 70 г розчину, в якому ω(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 5.2. 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 5.3. 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 5.4. 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 5.5. У трьох склянках міститься по 100 мл 0,1М розчину Na_2SO_4 з густиною 1,012 г/мл. До однієї з них додали 60 мл води, до іншої – 10 г сухого Na_2SO_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 Na_2SO_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 частка ω_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 Na_2SO_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:

$$\omega_2 = m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_2 / m_{\text{розч2}} = 11,42\text{г} / 111,2\text{г} = 0,1027 \quad (\text{або } 10,27\%).$$

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:

$$\omega_3 = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) / m_{\text{розч}_3} = 1,42\text{г} / 81,2\text{г} = 0,0175 \quad (\text{або } 1,75\%).$$

Отже, у третьому розчині масова частка теж зросла у

$$\omega_3 / \omega_{\text{вих}} = 0,0175 / 0,014 = 1,2 \text{ рази.}$$

Приклад 5.6. 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 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 $m_{\text{р-ну}_3}$ і масу речовини $m(\text{HNO}_3)_3$ в ньому:

$$m_{\text{р-ну}_3} = \rho_3 \cdot V_3 = 1,15\text{г/мл} \cdot 200\text{мл} = 230\text{г};$$

$$m(\text{HNO}_3)_3 = \omega_3 \cdot m_{\text{р-ну}_3} = 0,24 \cdot 230 = 55,2\text{г}.$$

Для подальших розрахунків позначимо: $V_{\text{р-ну}_1} = x$ і $V_{\text{р-ну}_2} = y$. Тоді маси вихідних розчинів складатимуть:

$$m_{\text{р-ну}_1} = \rho_1 \cdot V_1 = 1,12x,$$

$$m_{\text{р-ну}_2} = \rho_2 \cdot V_2 = 1,20y.$$

Маси речовини HNO_3 в цих розчинах дорівнюватимуть:

$$m(\text{HNO}_3)_1 = \omega_1 \cdot m_{\text{р-ну}_1} = 0,20 \cdot 1,12x = 0,224x,$$

$$m(\text{HNO}_3)_2 = \omega_2 \cdot m_{\text{р-ну}_2} = 0,30 \cdot 1,20y = 0,360y.$$

Приймаючи до уваги, що маса HNO_3 у кінцевому розчині складається з мас 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:

$$V_{\text{р-ну}_1} = 123\text{мл};$$

$$V_{\text{р-ну}_2} = 77\text{мл}.$$

б) Молярна концентрація визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину (виміряного у літрах: $V_{\text{р-ну}_3} = 200\text{мл} = 0,2\text{л}$):

$$C_{\text{МЗ}} = \frac{\nu(\text{HNO}_3)_3}{V_{\text{р-ну}_3}} = \frac{m(\text{HNO}_3)_3}{M(\text{HNO}_3)_3 \cdot V_{\text{р-ну}_3}} = \frac{55,2\text{г}}{63\text{г/моль} \cdot 0,2\text{л}} = 4,38\text{моль/л}.$$

Отже, $C_M = 4,38\text{М}$.

Приклад 5.7. Коефіцієнт розчинності CuSO_4 при 25°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 CuSO_4 показує, що 25г солі розчиняється у 100г води, тобто в такому випадку усього насиченого розчину утворюється 125г. А далі складемо пропорцію:

$$\frac{125\text{г розчину містить } 25\text{г } \text{CuSO}_4}{200\text{г}} = \frac{x}{x}.$$

Звідки маса CuSO_4 у 200г насиченого розчину:

$$x = 200 \cdot 25 / 125 = 40\text{г}.$$

5.7 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.

5.8 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

- 1 Охарактеризуйте поняття: дисперсні системи. З яких складових частин вони складаються, на які групи поділяються?
- 2 Що називається розчином? Який компонент розчину вважається розчинником? В яких властивостях виявляються спільні риси та відмінності розчинів і механічних сумішей, розчинів і хімічних сполук?
- 3 На які групи поділяються розчини за агрегатним станом? Які особливості притаманні кожній групі?
- 4 Які основні процеси протікають при утворенні розчинів? Які значення і чому може набувати тепловий ефект процесу розчинення?
- 5 Що таке сольватація і гідратація, сольвати і гідрати, кристалосольвати і кристалогідрати? Наведіть приклади.
- 6 Охарактеризуйте способи вираження концентрацій розчинів.
- 7 Що називається розчинністю? Яка величина є кількісною характеристикою розчинності?
- 8 Які розчини називаються насиченими, ненасиченими і пересиченими?
- 9 У чому полягають особливості розчинності газів? Як залежить розчинність газів від тиску і температури?
- 10 Які суміші називаються азеотропними? Наведіть приклади.
- 11 Які випадки можуть спостерігатися при взаємному розчиненні рідин?
- 12 Сформулюйте закон розподілення Нернста-Шилова.
- 13 Як залежить розчинність твердих речовин від температури?

Лекція 6 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

- 1 ЕЛЕКТРОЛІТИ І НЕЕЛЕКТРОЛІТИ
- 2 ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ
 - 2.1 СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ
 - 2.2 КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ
 - 2.3 ЗАКОН РОЗВЕДЕННЯ ОСТВАЛЬДА
 - 2.4 ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТ, ОСНОВ, СОЛЕЙ З ПОЗИЦІЙ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ
- 3 РІВНОВАГА У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ
 - 4.1 ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ
 - 4.2 ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ
 - 4.3 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ
 - 4.4 РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ
 - 4.5 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ
5. Приклади розв'язання типових задач
6. ВИСНОВКИ
7. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

6.1 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. 6.1).

*Речовини, які не проводять електричний струм ні у розплавленому, ні у розчиненому стані, називаються **неелектроліти**.*



Рисунок 6.1 – 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^-)

До неелектролітів належать речовини з ковалентними неполярними чи малополярними зв'язками, наприклад: цукроза, бензен, етанол.

Провідники другого роду – це електроліти.

Електроліти – це речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм.

Електроліти при розчиненні або розплавленні утворюють йони, рух яких і зумовлює їх електропровідність.

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІКИ 1 і 2

Залежно від механізму виникнення йонів електроліти умовно поділяються на дві групи: істинні та потенційні.

1. Істинні електроліти – це розчини і розплави речовин з іонним зв'язком (рис.6.1), які у твердому стані утворюють іонну кристалічну ґратку і не мають електропровідності.

Істинні, або власно **електроліти** – це речовини з іонною 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. 6.2).

Процес розпаду істинного електроліту на йони при розплавленні або під дією полярних молекул розчинника називається **електролітична дисоціація**.

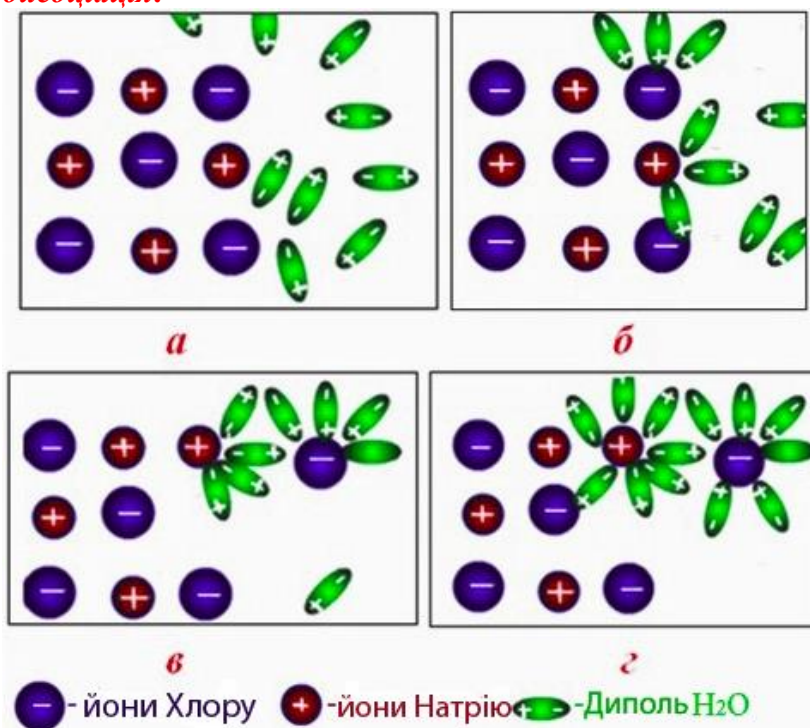


Рисунок 6.2 – Механізм утворення йонів при розчиненні у воді істинного електроліту ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$):

2. Потенційні електроліти. До них належать речовини з полярним ковалентним зв'язком: більшість кислот, деякі основи (водні розчини амоніаку NH_3 , гідразину N_2H_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.

Механізм виникнення йонів у потенціальних електролітах має свої особливості (рис. 6.3). 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.

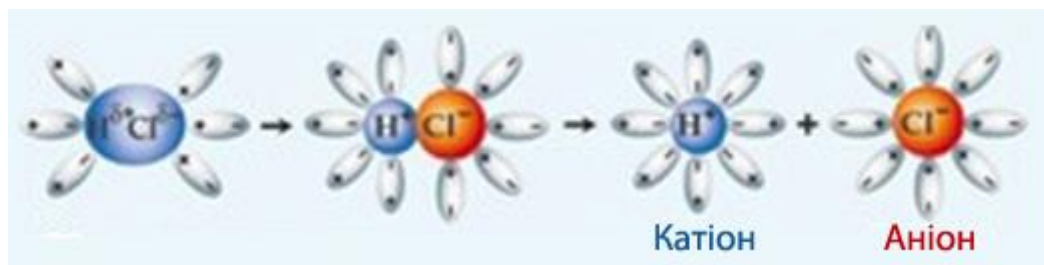


Рисунок 6.3 – Механізм утворення йонів внаслідок іонізації полярної молекули потенційного електроліту ($\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) під впливом полярних молекул води і утворення гідратованих позитивно і негативно заряджених йонів ($\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Отже, відносно процесу утворення йонів потенційними електролітами термін «дисоціація» використовується умовно. По суті відбувається процес іонізації.

Іонізація – утворення йонів із полярної молекули потенційного електроліту під дією диполів розчинника.

Однак надалі для спрощення ми будемо вживати термін «дисоціація» відносно обох випадків.

6.2 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.

Теорія електролітичної дисоціації містить декілька положень.

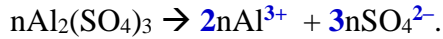
1. Розчинення електроліту супроводжується його розкладанням на позитивно і негативно заряджені йони, які піддаються сольватації (або гідратації, якщо розчинником є вода). Щоб записати у загальному вигляді рівняння електролітичної дисоціації, яка відбувається у водному розчині, символами K_t і A_n позначають 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. Сольватовані йони перебувають у стані неупорядкованого теплового руху і переміщуються у розчині за різними напрямками.

2. При пропусканні електричного струму через розчин чи розплав електроліту йони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені переміщуються до катода (саме тому вони одержали назву **катіон**), а негативно заряджені – до анода, тому вони називаються **аніон** (рис. 6.4).

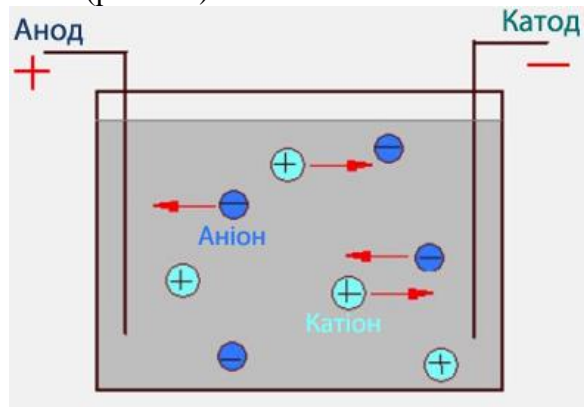


Рисунок 6.4 – Напрямок руху позитивно і негативно заряджених йонів в електричному полі

3. Електролітична іонізація є оборотним процесом, тобто одночасно з розпадом молекул на йони відбувається зворотний процес – *сполучення йонів у молекули* – **асоціація**, або **рекомбінація**.
4. Електрична провідність розчинів електролітів пропорційні загальній концентрації молекул та йонів.
5. Кількісними характеристиками процесу дисоціації є ступінь і константа дисоціації.

6.2.1 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 α – це відношення концентрації електроліту, що розпався на йони, до його загальної концентрації у розчині:

$$\alpha = C_{\text{дис}} / C_{\text{заг}}, \quad (6.1)$$

де $C_{\text{дис}}$ і $C_{\text{заг}}$ – відповідно молярна концентрація продисоційованого електроліту і його загальна концентрація, моль/л. Ступінь дисоціації виражається у частках одиниці або у відсотках. Зважаючи на те, що молярна концентрація визначається відношенням кількості речовини v до об'єму розчину ($C=v/V$), то за умов постійного об'єму рівняння (6.1) набуває вигляду:

$$\alpha = v_{\text{дис}} / v_{\text{заг}}. \quad (6.2)$$

Оскільки здатність речовин до дисоціації залежить від багатьох умов, то і ступінь дисоціації є функцією багатьох перемінних, тому на величину α впливають різні чинники.

ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ α .

1. Природа речовин. Залежно від здатності електроліту до дисоціації і, як наслідок, від величини ступеню дисоціації в розведених розчинах, всі електроліти поділяють на окремі групи: сильні, середньої сили і слабкі (рис. 6.5).

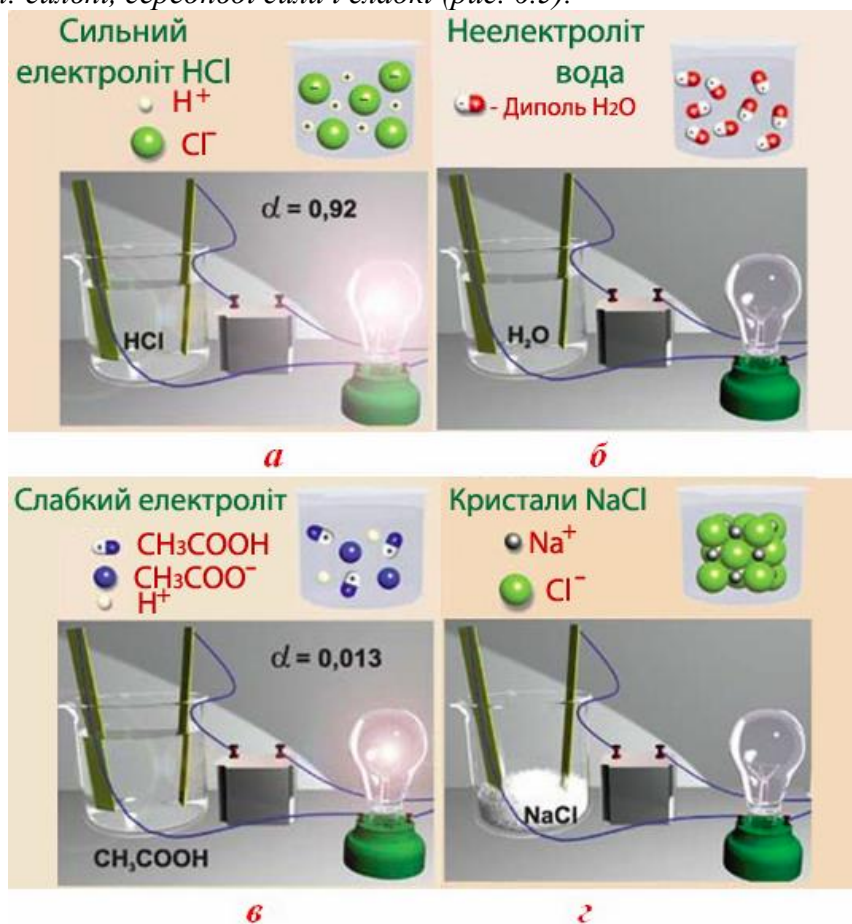


Рисунок 6.5 – Сильні та слабкі електроліти

- **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. 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 (H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HMnO_4 , HCl , HBr тощо); гідроксиди лужних (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH) і лужноземельних металів (Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(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. 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.8.5г) 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: сульфитна H_2SO_3 , ортофосфатна H_3PO_4 , арсенатна H_3AsO_4 , мурашина HCOOH кислоти, деякі солі та основи, наприклад, гідроксид

Ca(OH)₂, який в дуже розведених розчинах поводить себе як сильний електроліт, а при збільшенні концентрації – як електроліт середньої сили.

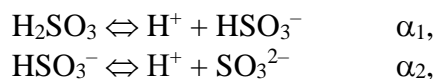
- **Слабкі електроліти**, які навіть у розведених розчинах дисоціюють частково і мають невисокі значення ступеня дисоціації ($\alpha < 0,02$ або $\alpha < 2\%$).

До них належать більшість органічних кислот і основ, слабкі неорганічні кислоти (H₂CO₃, H₂S, H₂SiO₃, H₃AsO₃, HCN, HF, HClO); основа NH₃·H₂O (або NH₄OH); деякі солі, особливо галогеніди, наприклад, Hg₂Cl₂, HgCl₂, а також значна кількість комплексних йонів ([Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [HgI₄]²⁻ та інші).

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 HF, HCl, HBr, HI. За умов однакових концентрацій і температур α зростає майже вдвічі при збільшенні довжини і зниженні енергії зв'язку, тобто при переході від HF до HI.

Для молекул більш складної будови, здатних дисоціювати на декілька йонів, процес протікає ступінчасто, тому ступенів дисоціації може бути декілька. Наприклад, для сульфїтної кислоти



причому $\alpha_1 \gg \alpha_2$, тому що відірвати йон H⁺ від нейтральної молекули H₂SO₃ набагато легше, ніж від негативно зарядженого гідросульфїт-аніона HSO₃⁻. Однак поведінка будь-якої кислоти характеризується концентрацією йонів H⁺, тому якщо віднести загальну кількість йонів H⁺ до кількості молекул H₂SO₃ (яка була до початку дисоціації кислоти), можна одержати середнє значення α .

3. Природа розчинника: чим вища його діелектрична стала ϵ , тим більше значення α . 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. 6.6):

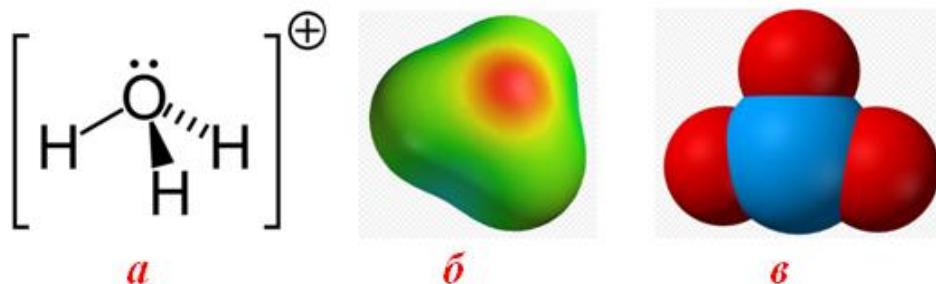
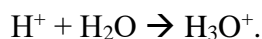


Рисунок 6.6 – Йон гідроксонію H₃O⁺: а) просторова формула, в якій пунктиром показаний донорно-акцепторний зв'язок між йоном H⁺ і атомом оксигену молекули H₂O; б) модель, що зображує локалізацію підвищеної електронної густини (у центрі йона H₃O⁺) і дефіциту негативного заряду (на периферії); в) кулькова модель

Але у рівняннях реакції для спрощення записують звичайно тільки формулу H⁺, маючи на увазі **йон гідроксонію** H₃O⁺.

4. Температура. Ця залежність завжди однозначна: згідно з принципом Ле-Шательє ступінь дисоціації підвищується при нагріванні, оскільки розпад молекул на йони відбувається з поглинанням енергії.

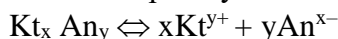
ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 3

5. Концентрації розчину: у міру розведення розчину ступінь дисоціації зростає. Більш докладніше цю залежність ми розглянемо пізніше.

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 4

6.2.2 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:

$$K = \frac{[Kt^{y+}]^x \cdot [An^{x-}]^y}{[Kt_x An_y]}$$

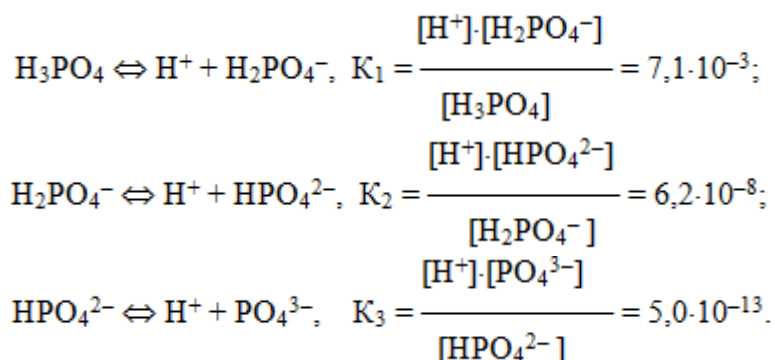
де $[Kt^{y+}]$ і $[An^{x-}]$ – молярні концентрації відповідно катіонів і аніонів, а $[Kt_x An_y]$ – молярна концентрація недисоційованих молекул. Нагадаємо, що за допомогою квадратних дужок позначають молярну концентрацію речовини у рівноважному стані.

*Константа рівноваги K слабого електроліту називається **константа дисоціації** $K_{дис}$ і характеризує здатність речовини розпадатися у розчині на йони.*

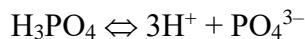
Чим менше значення $K_{дис}$, тим слабкішим є електроліт, і навпаки, велике значення $K_{дис}$ свідчить про його високу здатність до дисоціації.

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.

Для електролітів, що дисоціюють ступінчасто, кожній стадії дисоціації відповідає своє значення константи дисоціації. Наприклад, для ортофосфатної кислоти:



Для загального процесу:



сумарна константа дисоціації

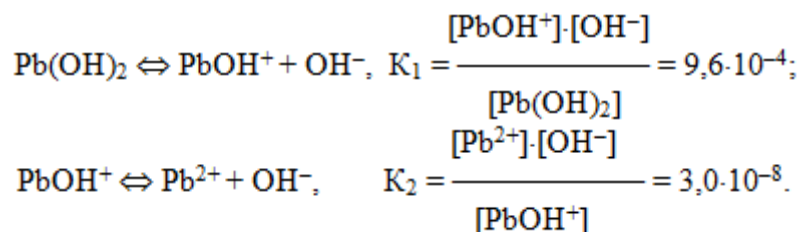
$$K_{зар} = \frac{[H^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = 2,2 \cdot 10^{-22}$$

дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

$$K_{зар} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13} = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

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-} .

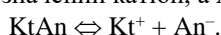
Багатокислотні гідроксиди теж дисоціюють ступінчасто, наприклад:



6.2.3 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 слабкого 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 αC . Як видно з рівняння реакції, утворюються однакові кількості йонів обох знаків, причому, їх концентрації дорівнюють концентрації продисоційованої частини електроліту:

$$[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = \alpha C,$$

а концентрація недисоційованих молекул:

$$[\text{KtAn}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Підставляючи значення концентрацій у вираз константи дисоціації, одержимо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Kt}^+][\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}. \quad (6.3)$$

Рівнянням (6.3) математично виражений **закон розведення Оствальда**.

У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ($\alpha \rightarrow 0$), яким можна знехтувати, тоді знаменник у рівнянні (6.3) прирівнюється до одиниці $(1 - \alpha) \sim 1$, а закон розведення набирає вигляду:

$$K = \alpha^2 C, \quad (6.4)$$

звідки ступінь дисоціації

$$\alpha = \sqrt{K / C}. \quad (6.5)$$

Рівняння (6.5) дає можливість сформулювати **закон розведення Оствальда**:

у міру розведення розчину (тобто зменшення концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується.

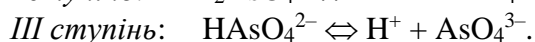
6.2.4 ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ З ПОЗИЦІЙ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Кожний клас сполук має власні загальні властивості, зумовлені наявністю деякої спільної ознаки. Для кислот цією ознакою є йони гідрогену, які входять до їх складу.

Кислоти – це електроліти, що при дисоціації у якості позитивно зарядженого йона утворюють виключно катіони гідрогену H^+ .

Кількість йонів гідрогену, що утворюються при дисоціації однієї молекули, визначає **основність кислот**. Так, HCl , HNO_3 , CH_3COOH – одноосновні кислоти, H_2S , H_2SO_4 , H_2CO_3 – двоосновні, H_3PO_4 , H_3AsO_4 – триосновні. Кислоти з більшою основністю зустрічаються рідко.

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, наприклад, арсенатна кислота:



В розглянутому прикладі не тільки молекула H_3AsO_4 є кислотою, але й утворені внаслідок її дисоціації аніони H_2AsO_4^- і HAsO_4^{2-} належать до кислот, оскільки при їх дисоціації теж вивільняються йони H^+ , що є головною ознакою класу кислот. З позицій теорії електролітичної дисоціації **кислоти** – це не тільки нейтральні молекули кислоти, але й негативно заряджені аніони, які спроможні дисоціювати з утворенням катіона 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 виявляють спільні властивості:

- здатність реагувати з основами, тобто вступати у **реакція нейтралізації**, сутність яких виражається скороченою схемою: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$;
- взаємодія з металами, розташованими в електрохімічному ряді напруг до водню, внаслідок чого в результаті реакції виділяється водень H_2 ;
- кислий смак;
- змінення забарвлення індикатора (рис. 6.7), наприклад, забарвлення нейтрального лакмусу у червоний колір.



Рисунок 6.7 – Змінення забарвлення деяких індикаторів у розчинах кислот і лугів

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 5

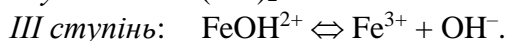
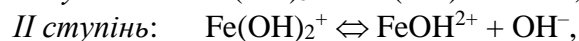
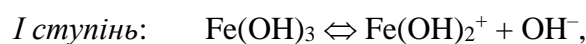
Основи – це електроліти, що при дисоціації у якості негативно заряджених йонів утворюють виключно гідроксид-аніони.

Сила основ також характеризується величиною константи дисоціації: чим вище значення $K_{\text{дис}}$, тим основа сильніша.

Розчинні у воді основи називаються **луги**. 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 **кислотність основ**. Так, KOH – однокислотна основа, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – двохкислотна.

Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:



Гідроксильні групи надають основам певних спільних властивостей:

- здатність взаємодіяти з кислотами (**реакція нейтралізації**);
- відчуття милкості під час дотику;
- змінення забарвлення індикатору (рис. 6.7), наприклад, нейтрального лакмусу – у синій колір, фенолфталеїну – у малиновий.

• **ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 6**

Особливе місце посідають **амфотерні гідроксиди** (або **амфоліти**) (рис. 6.8).

Амфотерні гідроксиди (амфоліти) – це слабкі електроліти, здатні залежно від умов виявляти властивості кислот або основ, тобто дисоціювати з утворенням катіонів H^+ чи аніонів OH^- :

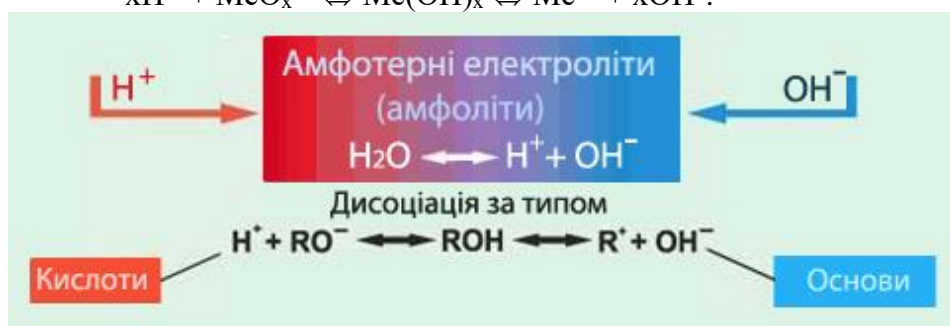
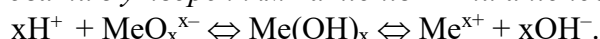
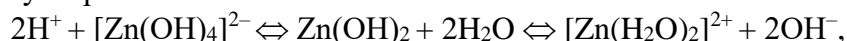
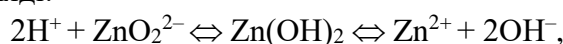


Рисунок 6.8 – Амфотерні основи

Наприклад, у випадку амфотерного цинк гідроксиду дисоціація у водних розчинах може відбуватися по типу кислоти з утворенням гідроксокомплексів чи по типу основи з утворенням аквакомплексів:



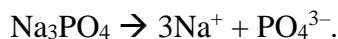
або у спрощеному вигляді:



Отже, у розчині амфотерного електроліту встановлюється складна рівновага, в якій беруть участь продукти дисоціації як по типу кислоти, так і по типу основи. Як приклад амфотерних гідроксидів можна навести такі основи: Be(OH)_2 , Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Pb(OH)_4 тощо.

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 (\Leftrightarrow) записують стрілку (\rightarrow).

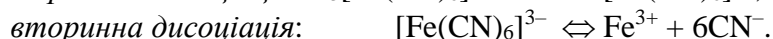
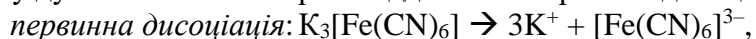
При ступінчастій дисоціації **кислі солі** (які є продуктами неповного заміщення йонів H^+ у багатоосновній кислоті на метал), утворюють, крім катіонів металу, і йони гідрогену:



Основні солі (продукти неповного заміщення груп OH^- у багатокислотній основі на кислотний залишок) теж дисоціюють ступінчасто і утворюють не тільки аніони кислотних залишків, але й гідроксид-аніони:



Комплексні солі при дисоціації дають комплексний йон (первинна дисоціація), який у свою чергу дуже незначною мірою піддається вторинній дисоціації:



6.3 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*.

6.3.1 ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

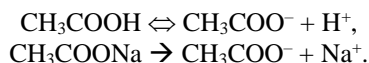
Якщо у розчин слабого електроліту ввести інший електроліт, який має з першим загальний йон, то ступінь дисоціації слабого електроліту стає ще меншим, оскільки рівновага зміщується у бік зворотної реакції згідно з принципом Ле-Шательє. *Введення одноіменних йонів у розчин слабого електроліту зменшує його 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.

Буферні розчини – це такі, що мають певну стійку концентрацію 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.

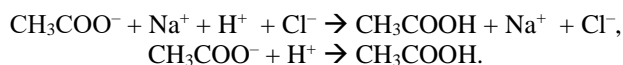
1. Кислотний буферний розчин – це суміш слабкої кислоти і солі, утвореної цією кислотою, наприклад, ацетатний буфер (суміш CH_3COOH і CH_3COONa), у розчині якого кислота піддається лише частковій дисоціації, а сіль дисоціює повністю:



Якщо до такого буферу додати сильну кислоту, наприклад HCl , відбувається її взаємодія з сіллю буферу:

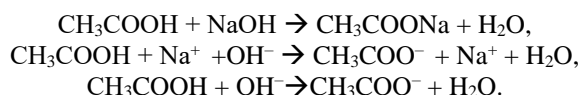


або в іонному вигляді



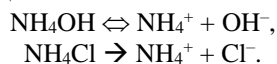
У результат сильна кислота HCl замінюється еквівалентною кількістю слабкої кислоти CH_3COOH , тому концентрація йонів H^+ майже не збільшується і рН практично не змінюється.

При додаванні до ацетатної буферної суміші невеликої кількості лугу відбувається його взаємодія зі слабкою кислотою буферу, яка зв'язує йони OH^- в малодисоційовану сполуку – H_2O :

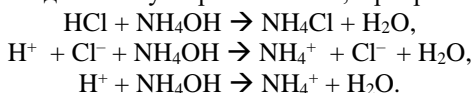


При цьому сильна основа NaOH замінюється еквівалентною кількістю солі CH₃COONa, тому значного зменшення концентрації йонів H⁺ не спостерігається.

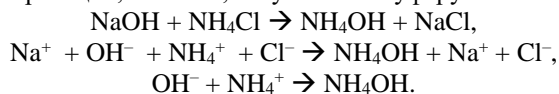
2. Основний буферний розчин – це суміш слабкої основи та її солі, утвореної сильною кислотою, наприклад, амоніачний буфер, що складається з NH₄OH і NH₄Cl. В такому буфері дисоціація слабкої основи відбувається частково, а дисоціація солі – повністю:



При додаванні до амоніачного буферу невеликої кількості сильної кислоти (HCl) відбувається її взаємодія з основою буферу, внаслідок чого утворюється сіль, а рН розчину майже не змінюється:



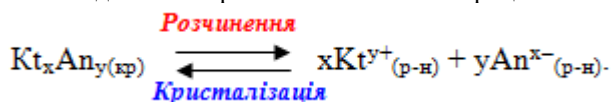
При додаванні лугу (NaOH) в реакцію, навпаки, вступає сіль буферу:



Буферні розчини відіграють важливу роль у природі та техніці. Наприклад, завдяки дії певних буферів у всіх фізіологічних системах організму людини рН змінюється неістотно, мало змінюється рН морської води (рН=8). При проведенні багатьох технологічних процесів рН середовища підтримують постійним за допомогою відповідних буферів.

7.3.2 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 зворотного процесу – кристалізації осаду з насиченого розчину. Наприклад, якщо помістити у воду осад малорозчинного електроліту K_txAn_y(кр), відбувається його часткове розчинення і у розчин переходить невелика кількість катіонів (Kt^{y+}_(р-н)) і аніонів (An^{x-}_(р-н)). Після досягнення насичення розчину, починається зворотний перехід йонів з насиченого розчину в осад. У якийсь момент встановлюється динамічна рівновага між обома процесами:



Для загального випадку константа рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{[\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y}{[\text{Kt}_x\text{An}_y]}.$$

Однак концентрація твердої речовини вважається постійною ([K_txAn_y]_{кр}=const), тому вона вводить у константу:

$$[\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y = K \cdot [\text{Kt}_x\text{An}_y].$$

Добуток K·[K_txAn_y] називається *добутком розчинності* і позначається ДР:

$$\text{ДР}_{\text{Kt}_x\text{An}_y} = [\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y.$$

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 ДР, можна розрахувати розчинність будь-якої малорозчинної солі.

Чим менша величина добутку розчинності ДР солі, тим гірше ця сіль розчиняється у воді.

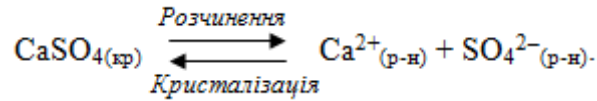
Оскільки ДР солі при певній температурі є сталою величиною, то підвищення концентрації одного із йонів, що міститься у її розчині, призводить до зменшення концентрації іншого йона.

Наприклад, якщо до насиченого розчину малорозчинної солі CaSO₄ долити невелику кількість сильного електроліту, який має спільний йон з CaSO₄ (наприклад, CaCl₂ чи Na₂SO₄) і повністю дисоціює на йони





це викличе додаткову кристалізацію CaSO_4 , тому що згідно з принципом Ле-Шательє при збільшенні концентрації іонів Ca^{2+} або SO_4^{2-} рівновага зміщується у бік зворотного процесу:



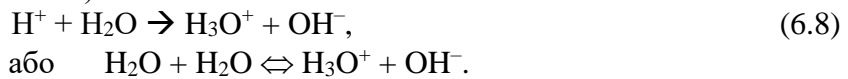
Введення одноіменного йона у розчин малорозчинного електроліту зменшує його розчинність.

6.3.3 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Хімічно чиста вода є надзвичайно слабким електролітом, але дуже незначною мірою вона може піддаватися електролітичній дисоціації (точніше – іонізації):



Завдяки малим розмірам йонів H^+ вони миттєво гідратуються з утворенням йонів гідроксонію H_3O^+ (рис. 6.6) за схемою:



Доведено, що гідратація йонів H^+ – це необоротний процес з константою рівноваги приблизно 10^{146} , тобто йони H^+ гідратуються практично повністю.

Реакція, що відповідає рівнянню $2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, називається **автопротоліз води**, під час якого одна молекула води відщеплює йон H^+ (протон) і відіграє роль кислоти, а друга, яка приєднує протон з утворенням H_3O^+ , – роль основи (рис. 6.9).

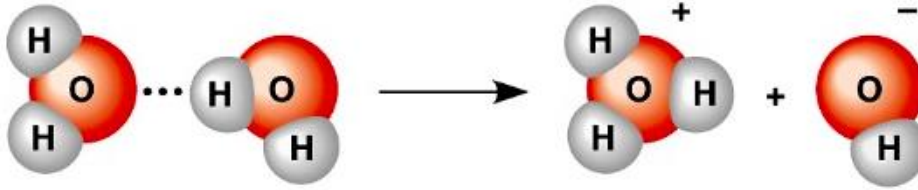
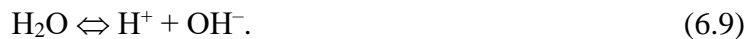


Рисунок 6.9 – Схема автопротолізу води

Однак для зручності при запису дисоціації води користуються скороченим рівнянням:



На основі експериментальних досліджень встановлено, що при температурі 22°C 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.. Зрозуміло, що вода належить до надзвичайно слабких електролітів і підлягає закону діючих мас. Тому для неї можна записати вираз константи дисоціації:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

$$\text{або} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{дис}}[\text{H}_2\text{O}]. \quad (6.10)$$

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 H_2O при постійній температурі можна вважати постійною. Отже, добуток постійних величин у правій частині рівняння (6.10) – теж величина стала ($K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$). Тоді сталим є і добуток концентрацій йонів H^+ і OH^- в лівій частині рівняння. Цей добуток ($[\text{H}^+][\text{OH}^-]$) одержав назву **іонний добуток води**:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води, для якого прийняті й інші позначення: K_w , або K_w .

Константа дисоціації води, визначена експериментально, при 22°C 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 протидисоціювала 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 :

$$C_{M(\text{H}_2\text{O})} = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{\nu(\text{H}_2\text{O}) \quad m(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O}) \quad M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Беручи до уваги, що 1 л води при 22°C 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-іонів 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 **іонний 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. Це зумовлено тим, що дисоціація води є ендотермічним процесом, який згідно з принципом Ле-Шательє посилюється із зростанням температури і послаблюється під час охолодження.

Для води і розведених водних розчинів за умов постійної температури добуток концентрацій йонів гідрогену і гідроксид-іонів є величиною сталою:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (22^\circ\text{C}). \quad (6.11)$$

Таке саме значення $K_{\text{H}_2\text{O}}$ при 22°C мають і розведені водні розчини кислот і основ. Тому, якою б великою не була концентрація йонів H^+ , концентрація йонів OH^- не буде дорівнювати нулю або навпаки. На основі (6.11) можна обчислити концентрацію $[\text{H}^+]$ чи $[\text{OH}^-]$, якщо одна з цих величин відома:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{і} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}. \quad (6.12)$$

Проте, вести розрахунки концентрацій $[\text{H}^+]$ і $[\text{OH}^-]$ через від'ємний ступінь не зовсім зручно, тому за пропозицією Серенсена 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 $[\text{H}^+]$:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (6.13)$$

По аналогії з ним було введено і **гідроксильний показник рОН:**

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]. \quad (6.14)$$

Логарифмуючи рівняння (6.11): $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, одержимо:

$$\lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -14.$$

Якщо перемножити усі члени в останньому рівнянні на -1 , то:

$$-\lg [\text{H}^+] - \lg [\text{OH}^-] = 14, \quad (6.15)$$

або з урахуванням (6.13) і (6.14):

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (6.16)$$

Рівняння (6.15) і (6.16) – це **іонний добуток води** у **логарифмічному вигляді**. Розглянемо можливі межі змінення водневого (рН) і гідроксильного (рОН) показників залежно від реакції середовища у розчині.

- У **нейтральному середовищі** концентрації йонів гідрогену і гідроксил-іонів однакові: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, тому водневий показник:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-7} = 7.$$
- У **кислому середовищі** концентрація йонів гідрогену завжди вища, ніж концентрація гідроксильних йонів: $[H^+] > [OH^-]$, тому

$$[H^+] > 10^{-7}, pH < 7.$$
- У **лужному середовищі**, навпаки, переважає концентрація гідроксильних йонів: $[H^+] < [OH^-]$ і тому

$$[H^+] < 10^{-7}, pH > 7.$$

Розчини, значення рН яких змінюється від 0 до 3, вважаються **сильнокислими**, а при рН=4-6 – **слабокислими**. **Слабколузні** розчини мають рН=8-10, а **сильнолузні** – рН=11-14. Якщо $[H^+] > 1$ моль/л, то рН набуває від'ємних значень (рис.6.10). Так, при $[H^+] = 2$ моль/л водневий показник $pH = -\lg 2 = -0,3$. Якщо $[H^+] < 10^{-14}$ моль/л, $pH > 14$, наприклад, при концентрації йонів гідрогену $[H^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$ моль/л, водневий показник $pH = 14,3$.



Рисунок 6.10 – Зв'язок між кислотністю середовища и величиною рН

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 дисоціації 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. 6.1, рис. 6.11).

Таблиця 6.1 – Кислотно-основні індикатори

НАЗВА	Інтервал переходу рН	Забарвлення	
		у кислому середовищі	у лужному середовищі
Фенолфталеїн	8,2-10,0	Безбарвне	Малинове

Метилловий оранжевий	3,1-4,4	Рожеве	Жовте
Метилловий червоний	4,2-6,3	Червоне	Жовте
Лакмус	6,0-8,0	Червоне	Синє

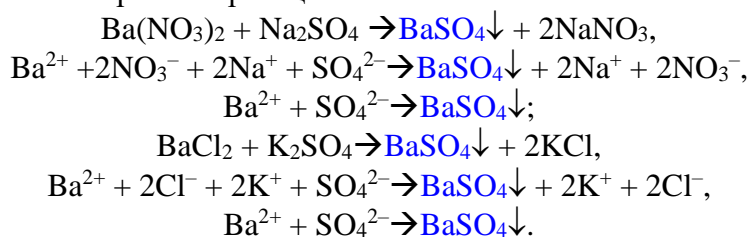


Рисунок 6.11 – Змінення забарвлення деяких індикаторів залежно від pH середовища

6.3.4 РЕАКЦІЇ У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

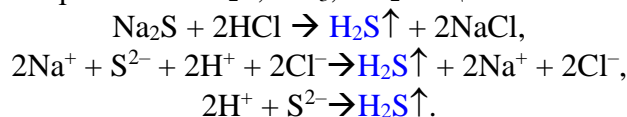
Згідно з теорією електролітичної дисоціації реакції у розчинах електролітів відбуваються між йонами, причому обов'язковою умовою перебігу таких реакції є виділення щонайменше одного продукту з реакційного середовища. Реакції між йонами у розчинах відбуваються тільки у тому випадку, якщо внаслідок їх взаємодії утворюється осад, летка сполука або слабкий електроліт, що зумовлює зміщення рівноваги у бік прямої реакції. Розглянемо окремі випадку перебігу іонних реакцій.

1. Утворення осаду. Якщо до розчину солі барію додати розчин, що містить сульфат-йони, то випадає осад BaSO_4 . Ця взаємодія відображається за допомогою молекулярних та іонних рівнянь реакції:



Скорочені іонні рівняння доводять, що фактично реакція відбувається між йонами Ba^{2+} і SO_4^{2-} , тому саме скорочені іонні рівняння виражають сутність хімізму цієї реакції.

2. Утворення леткої речовини. Прикладами можуть бути реакції, внаслідок яких виділяються газоподібні речовини: H_2S , NH_3 , CO_2 тощо.

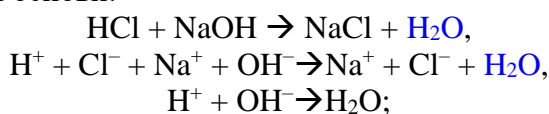


ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІКИ 7 і 8

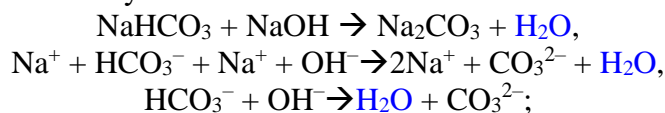
3. Утворення малодисоційованих сполук внаслідок перебігу таких процесів:

- реакцій нейтралізації, в яких утворюється вода. Реакції нейтралізації можуть відбуватися при взаємодії

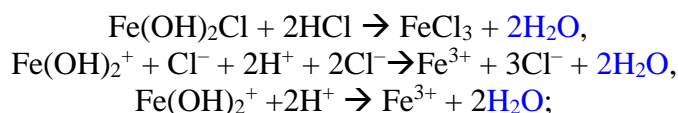
➤ кислоти й основи:



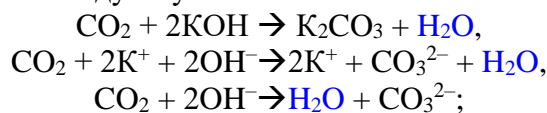
➤ кислій солі з лугом:



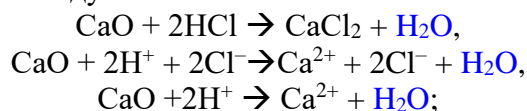
➤ основної солі з кислотою:



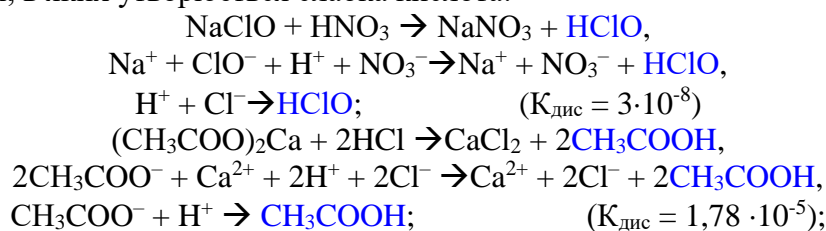
➤ кислотного оксиду з лугом:



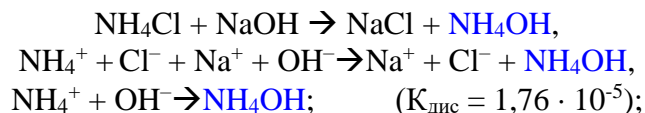
➤ основного оксиду з кислотою:



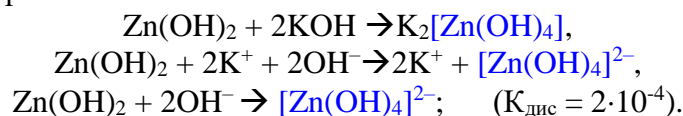
- реакції, в яких утворюється слабка кислота:



- реакції утворення слабкої основи:



- реакції утворення комплексних йонів:



6.3.5 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.

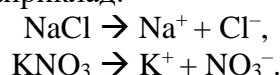
Гідроліз солей – це взаємодія складових частин солі з водою, яка приводить до утворення слабого електроліту: кислоти чи основи, кислій чи основної солі.

Гідроліз являє собою реакцію обмінного розкладання солі водою, тобто процес, який є зворотним 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.

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, оскільки катіони і аніони таких солей не зв'язують складові частини води (H^+ і OH^-), а отже, не порушують її іонну рівновагу. Тому концентрація йонів H^+ і OH^- залишається звичайно такою, як у чистій воді, а розчин має нейтральне середовище ($\text{pH}=7$). Отже, при розчиненні таких солей відбувається тільки їх дисоціація. Наприклад:



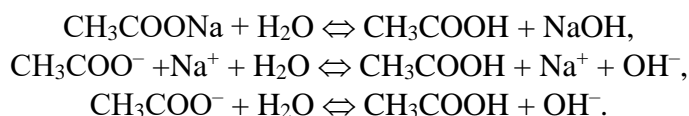
Солі, утворені сильною основою та сильною кислотою, гідролізу не піддаються.

При гідролізі солей інших типів у розчині спостерігається змінення реакції середовища.

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 9

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.

I 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. ЯКЩО СІЛЬ МІСТИТЬ ОДНОЗАРЯДНИЙ КИСЛОТНИЙ ЗАЛИШОК, ТО РЕАКЦІЯ ГІДРОЛІЗУ ВІДБУВАЄТЬСЯ В ОДНУ СТАДІЮ, НАПРИКЛАД, ГІДРОЛІЗ НАТРІЙ АЦЕТАТУ:



Із скороченого іонного рівняння видно, що йони Na^+ не беруть участі в реакції – гідролізується лише аніон CH_3COO^- , який зв'язує одну із складових частин води і утворює малодисоційовану сполуку – слабку оцтову кислоту CH_3COOH . 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:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Проте у розведених розчинах, в яких і відбувається гідроліз, кількість води порівняно з кількістю солі дуже велика, тому концентрацію води можна вважати постійною ($[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$) і об'єднати її з константою рівноваги:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гдр}}$$

Добуток у правій частині одержаного рівняння ($K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$) називається ***константа гідролізу***. Помножимо чисельник і знаменник лівої частини рівняння на $[\text{H}^+]$:

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$$

Однак добуток $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ – це іонний добуток води ($K_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

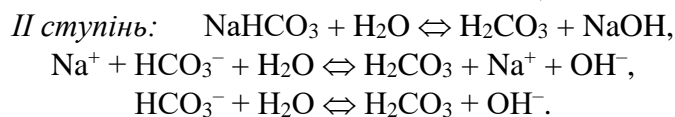
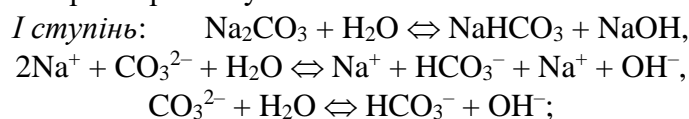
а інша частина рівняння – вираз, оборотний константі дисоціації слабкої оцтової кислоти:

$$K_{\text{дис.кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

З урахуванням цього одержуємо:

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.кисл}}}$$

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, $\text{pH} > 7$.

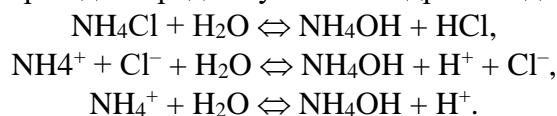
За звичайних умов гідроліз, як правило, обмежується першою стадією, оскільки йони OH^- , що вивільняються під час першої стадії, зміщують згідно із принципом Ле-Шательє гідролітичну рівновагу другої стадії у бік зворотної реакції.

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: $K_{\text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$; $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$. 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, $K_{\text{гiдр Na}_2\text{CO}_3} > K_{\text{гiдр NaHCO}_3}$. Однак, якщо з якихось причин необхідно посилити гідроліз, можна додати невелику кількість кислоти для зв'язування гідроксид-іонів ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) 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 ($\text{pH} > 7$). Вираз константи гідролізу за I типом доводить: чим менше значення константи дисоціації кислоти (тобто чим слабкіша кислота), тим більша величина $K_{\text{гiдр}}$ і тим сильніше гідролізується сіль.

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.кисл}}}$$

II тип – гідроліз солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами, тобто гідроліз по катіону. Прикладами таких солей є: NH_4NO_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, CuSO_4 та ін. При однозарядному катіоні гідроліз відбувається в одну стадію:



Надлишок йонів H^+ зумовлює кислу реакцію середовища і $\text{pH} < 7$.

Константа гідролізу, що описує гідролітичну рівновагу, для цієї солі має вигляд:

$$K_{\text{гдр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Перемножимо чисельник і знаменник рівняння на $[\text{OH}^-]$:

$$K_{\text{гдр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}$$

Одержане рівняння складається з йонного добутку води і константи дисоціації основи

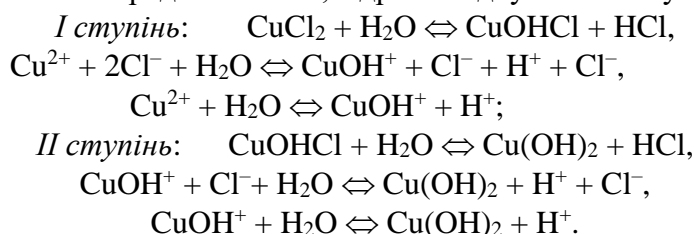
$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{і} \quad K_{\text{дис.основи}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Тоді маємо ще один вираз константи гідролізу:

$$K_{\text{гдр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.основи}}}$$

Для гальмування гідролізу солей цього типу необхідно підкислити розчин (збільшення концентрації H^+ згідно із принципом Ле-Шательє зміщує рівновагу вліво) чи підвищити концентрацію солі, оскільки зменшення кількості H_2O теж буде сприяти протіканню зворотної реакції. Можна також знизити температуру.

Якщо сіль має багатозарядний катіон, гідроліз відбувається ступінчасто:



Надлишок йонів H^+ свідчить про кислу реакцію середовища і $\text{pH} < 7$. Кожній стадії відповідає своя константа гідролізу:

$$K_{\text{гдрI}}(\text{CuCl}_2) = \frac{[\text{CuOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCuOH}^+}},$$

$$K_{\text{гдрII}}(\text{CuOHCl}) = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CuOH}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCu}(\text{OH})_2}}$$

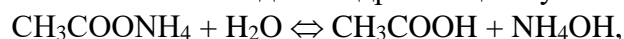
Оскільки $K_{\text{дис Cu}(\text{OH})_2} > K_{\text{дис CuOH}^+}$, то $K_{\text{гдрI}} > K_{\text{гдрII}}$, тобто за першим ступенем сіль гідролізується значно більше, ніж за другим. Отже, **висновок щодо II типу гідролізу:** сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою, гідролізується по катіону, 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

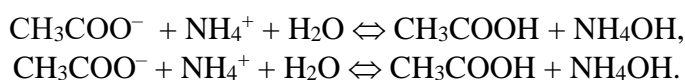
$$K_{\text{гдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.основи}}}$$

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 ($\text{pH} \approx 7$), але може бути слабкокислою ($\text{pH} \leq 7$), або слабколужною ($\text{pH} \geq 7$).

Розглянемо кожний з таких випадків. Гідроліз ацетату амонію:





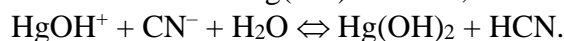
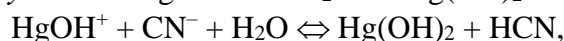
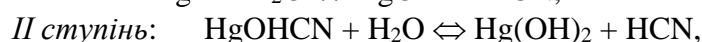
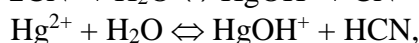
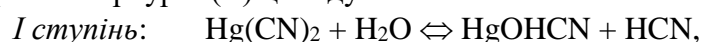
Внаслідок гідролізу ацетату амонію утворюються слабка кислота CH_3COOH і слабка основа NH_4OH . Для того, щоб зробити висновок про рН розчину солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, необхідно порівняти сили обох слабких електролітів за їх константами дисоціації:

$$K_{\text{дис.}\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{дис.}\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

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:

$$K_{\text{гидр.}\text{CH}_3\text{COONH}_4} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.}\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{дис.}\text{NH}_4\text{OH}}}.$$

Прикладом другого випадку, при якому розчин набуває слабкокислого середовища, є гідроліз Меркурій (II) ціаніду:



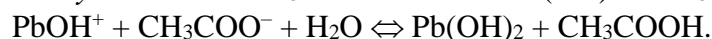
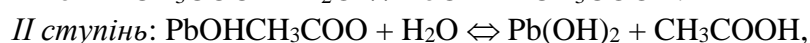
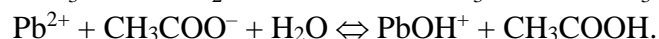
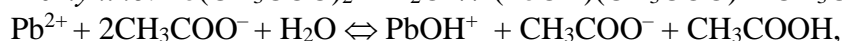
Необхідно уточнити, що на практиці основа $\text{Hg}(\text{OH})_2$ дуже швидко розкладається на HgO і H_2O , але в наведеному прикладі це не показано.

Порівняємо константи дисоціації відповідних електролітів:

$$K_{\text{дис.}\text{Hg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-11}, \quad K_{\text{дис.}\text{HgOH}^+} = 3,6 \cdot 10^{-14}, \quad K_{\text{дис.}\text{HCN}} = 5 \cdot 10^{-10}.$$

Величина $K_{\text{дис.}\text{HCN}}$ на порядок перебільшує $K_{\text{дис.}\text{Hg}(\text{OH})_2}$, а це свідчить, що основа $\text{Hg}(\text{OH})_2$ по силі електроліта слабкіша, ніж електроліт HCN . З цієї причини гідроліз по катіону певною мірою переважає над гідролізом по аніону, зв'язування йонів OH^- відбувається значніше, тому реакція середовища – слабкокисла і $\text{pH} \leq 7$.

Слабколужне середовище може утворюватися, наприклад, при гідролізі солі плюмбум (II) ацетату $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:



Для визначення рН порівняємо 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 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ слабколужна, $\text{pH} \geq 7$.

На підставі розглянутих прикладів можна зробити **висновок щодо III типу гідролізу**: 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 ($\text{pH} \approx 7$), 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:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{днс.кислоти}} \cdot K_{\text{днс.основи}}}$$

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 H_2S , 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:

$$h = C_{\text{гидр}} / C_{\text{заг.}}$$

Для дуже розведених розчинів солей виконується залежність, аналогічна рівнянню Оствальда, яка пов'язує ступінь гідролізу з концентрацією і константою гідролізу:

$$K_{\text{гидр}} = Ch^2 \quad \text{і} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C}}$$

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.

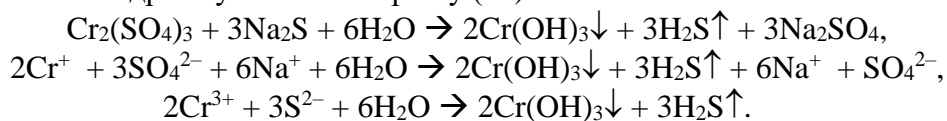
- **Природа солі:** чим слабкіша кислота, аніон якої входить до складу солі, тим повніше відбувається гідроліз; чим слабкішою є основа, катіон якої входить до складу солі, тим більшою є величина ступеню гідролізу h . Наприклад, з двох солей KClO і KCN , які гідролізуються по аніону, за однакових умов більшою мірою піддається гідролізу KCN , оскільки кислота HCN слабкіша за HClO ($K_{\text{HCN}}=7,9 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{HClO}}=5 \cdot 10^{-8}$). А з двох солей MgCl_2 і ZnCl_2 більше гідролізується 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.

ДИВИТИСЯ ВІДЕОРОЛІК 10

- **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 нез'язаних йонів OH^- , додавання луку відповідно до принципу Ле-Шательє зміщує гідролітичну рівновагу вліво і гідроліз пригнічується. А підкислення розчину

такої солі (введення додаткових йонів H^+) зв'язує вільні гідроксильні йони в малодисоційовану сполуку ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) і зміщує гідролітичну рівновагу вправо, посилюючи перебіг гідролізу. Наприклад, якщо розчин солі Na_2CO_3 , що створює лужну реакцію середовища за рахунок незв'язаних йонів 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 (H^+ чи OH^-), а це призводить до зміщення гідролітичної рівноваги вліво, у бік зворотної реакції. А при зливанні розчинів двох солей, які гідролізуються за різними типами (тобто гідроліз однієї солі сприяє накопиченню надлишку йонів H^+ , а гідроліз другої – надлишку йонів 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 сульфід, 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 H^+ і OH^- сполучаються у міцні недисоційовані сполуки (осад $Cr(OH)_3$ і летка речовина H_2S), тому реакція середовища нейтральна і $pH=7$.

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.

6.4 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

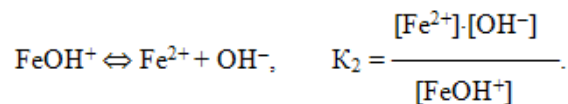
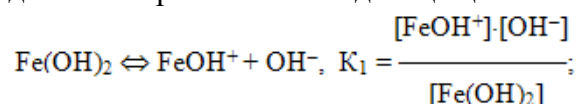
Приклад 6.1. Написати рівняння дисоціації основ: калій гідроксиду і ферум (II) гідроксиду, скласти вираз константи дисоціації.

Розв'язок. Калій гідроксид – луг, належить до сильних електролітів і піддається у розчинах повній дисоціації:



Оскільки KOH 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:

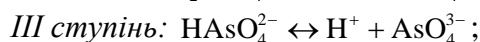


Приклад 6.2. Скласти рівняння електролітичної дисоціації для таких речовин: а) хлоридна кислота; б) ортоарсенатна кислота; в) купрум(II) гідроксид; г) ферум(III) сульфат; д) кальцій дигідрогенортофосфат; е) гідроксокупрум(II) хлорид.

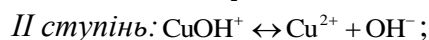
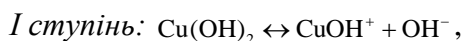
Розв'язок. а) хлоридна (соляна) кислота – сильний електроліт, тому в водних розчинах дисоціює повністю



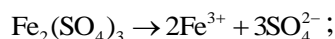
б) ортоарсенатна кислота – слабкий електроліт, трьохосновна кислота, тому дисоціація відбувається частково, у три стадії, причому ступені дисоціації для окремих стадій перебувають в залежності $h_1 > h_2 > h_3$. Рівняння дисоціації:



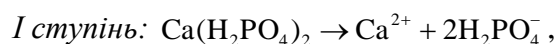
в) купрум (II) гідроксид – слабкий електроліт, піддається частковій дисоціації по двом ступеням:



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 6.3. Як буде зміщуватися рівновага у розчині оцтової кислоти при додаванні до нього солі CH_3COONa ?

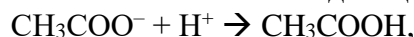
Розв'язок. Оцтова кислота, яка є слабким електролітом, частково дисоціює на йони за рівнянням:



Якщо до її розчину додати сильний електроліт – сіль CH_3COONa , то внаслідок майже повної дисоціації цієї солі зв'яжеться велика кількість йонів CH_3COO^- :



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 зворотньої реакції.

Приклад 6.4. Розрахувати pH 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

$$[\text{OH}^-] = C_M(\text{KOH}) = 0,01 \text{ моль/л} = 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Гідроксильний показник, який визначається від'ємним логарифмом концентрації йонів OH^- , пов'язаний з водневим показником співвідношенням

$$pH + pOH = 14,$$

звідки

$$pH = 14 - pOH.$$

Однак, $pOH = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-2} = 2$, тому

$$pH = 14 - 2 = 12.$$

Це вказує на сильнолужне середовище.

Приклад 6.5. Обчислити ступінь дисоціації і концентрацію йонів Гідрогену в розчині оцтової кислоти концентрації $0,1\text{M}$, якщо $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язок. Оцтова кислота належить до слабких електролітів, дисоціює частково:



тому для неї концентрація йонів Гідрогену визначається добутком ступеня дисоціації на загальну концентрацію кислоти

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}},$$

а ступінь дисоціації обчислюється згідно із законом розведення Оствальда:

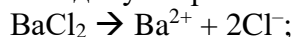
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2}.$$

Тоді концентрація йонів Гідрогену:

$$[\text{H}^+] = 1,34 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

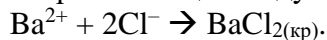
Приклад 6.6. Як буде зміщуватися рівновага у насиченому розчині BaCl_2 при додаванні соляної кислоти?

Розв'язок. Рівняння дисоціації солі та добуток розчинності:



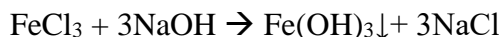
$$D_{\text{P}_{\text{BaCl}_2}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2.$$

Збільшення концентрації Cl^- при додаванні HCl зміщує рівновагу дисоціації солі BaCl_2 вліво, внаслідок чого починається кристалізація осаду:

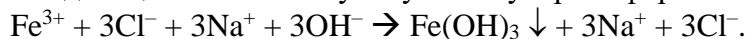


Приклад 6.7. Написати рівняння реакцій між розчинами ферум(III) хлориду і натрій гідроксиду в молекулярній та йонній формах.

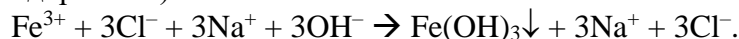
Розв'язок. Запишемо рівняння реакції в молекулярній формі, відмітивши випадіння осаду:



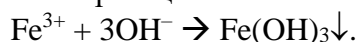
Складемо розгорнуте йонне рівняння, записуючи формули сильних електролітів у вигляді йонів, а малодисоційованих сполук – у молекулярній формі:



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 Fe^{3+} і 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.

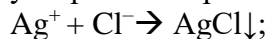
Приклад 6.8. Які з вказаних пар йонів можуть одночасно знаходитися в розчині: а) Na^+ і PO_4^{3-} ; б) Na^+ і OH^- ; в) Ag^+ і Cl^- ; г) Cu^{2+} і S^{2-} ?

Розв'язок. Одночасно знаходиться в розчині можуть лише такі йони, що разом утворюють сильні електроліти: сильні основи та кислоти, розчинні у воді солі.

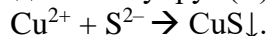
а) пара йонів Na^+ і PO_4^{3-} є складовими розчинної у воді солі (Na_3PO_4), яка є сильним електролітом і повністю розпадається на йони; отже ці йони можуть одночасно знаходитися в розчині;

б) йони Na^+ і OH^- відповідають сильній основі, отже вони також можуть одночасно існувати в розчині;

в) йони Ag^+ і Cl^- не можуть одночасно знаходитися у розчині, тому що разом вони утворюють нерозчинну сіль згідно із схемою:



г) йони Cu^{2+} і S^{2-} теж не можуть одночасно знаходитися у розчині, тому що разом вони утворюють нерозчинний у воді осад – сіль купрум(II) сульфід:



Приклад 6.9. 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.

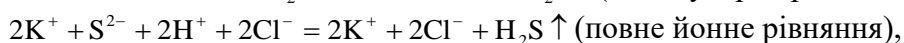
1. Спрогнозувати склад очікуваних продуктів реакції обміну з урахуванням перебігу необоротної взаємодії між вихідними реагентами (випадіння осаду, виділення газу чи утворення малодисоційованої сполуки) і зробити висновок про можливість або неможливість протікання хімічної реакції.

2. При принциповій можливості протікання реакції записати молекулярне рівняння, розставити необхідні коефіцієнти.

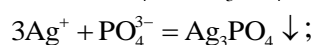
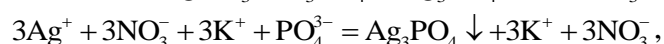
3. На основі молекулярного рівняння скласти повне йонне рівняння реакції, в якому формули сильних електролітів записувати у вигляді йонів, а неелектролітів, осаду і газу – в молекулярному.

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.

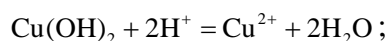
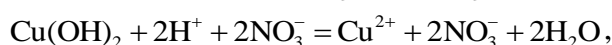
а) $\text{K}_2\text{S} + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ (молекулярне рівняння),

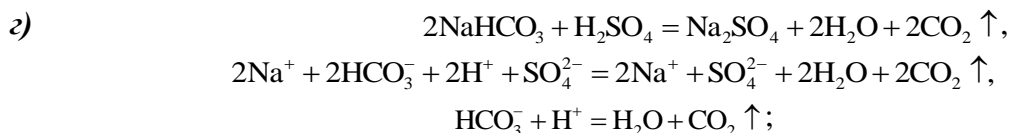


б) $3\text{AgNO}_3 + \text{K}_3\text{PO}_4 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{KNO}_3$,



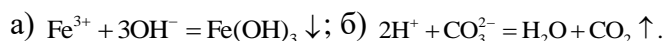
в) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,





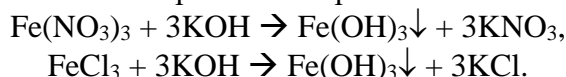
д) якщо уявити можливість перебігу реакції між двома сильними електролітами BaCl_2 і NaOH , то її продуктами були б речовини $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і NaCl . Але вони теж є сильними електролітами, тобто перебувають у розчині у вигляді йонів. Отже, не виконується умова необоротності, тому взаємодія між BaCl_2 і NaOH не відбувається.

Приклад 6.10. Скласти молекулярні рівняння реакцій для запропонованих скорочених схем:

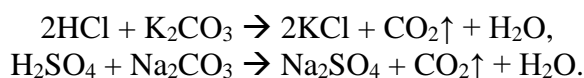


Розв'язок. Для складання молекулярного рівняння реакції згідно із заданим йонним рівнянням необхідно підібрати відповідні сильні електроліти, при дисоціації яких у водних розчинах утворюються зазначені йони.

а) очевидно, що катіони Fe^{3+} утворюються внаслідок дисоціації сильних електролітів, до яких належить більшість добре розчинних солей феруму(III), а гідроксид-іони – внаслідок дисоціації лугів (за винятком слабого електроліту NH_4OH). Тому в якості молекулярного рівняння можна вибрати такі варіанти:



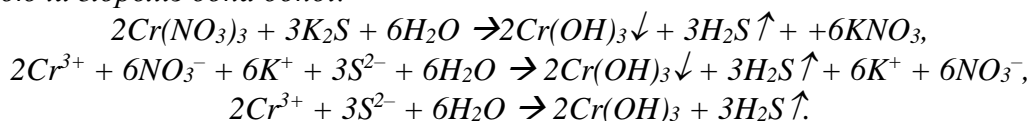
б) за скороченим йонним рівнянням можна припустити, що катіони H^+ утворюються у результаті дисоціації сильної кислоти, а аніони CO_3^{2-} – при дисоціації розчинної карбонатної солі. Тому заданому йонному рівнянню можуть відповідати такі молекулярні рівняння:



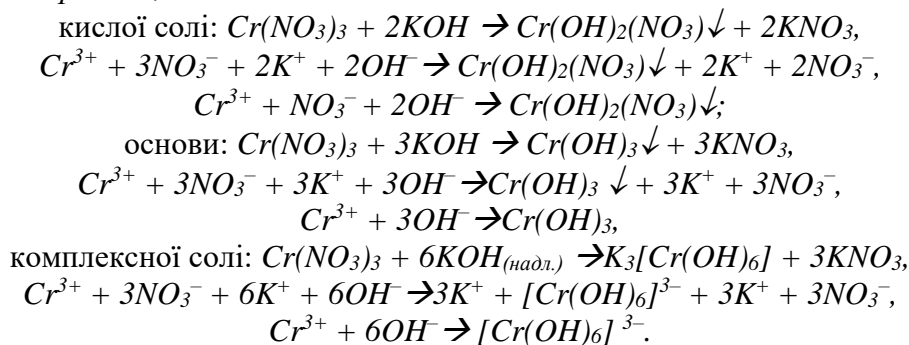
Приклад 6.11. Скласти молекулярні та йонно-молекулярні рівняння реакцій, що протікають при змішуванні розведених розчинів (попарно): $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, K_2S , KOH , HCl .

Розв'язок. Спочатку розглянемо, які процеси будуть відбуватися, якщо до розчину, що містить $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, додавати по черзі реagentи розчинів.

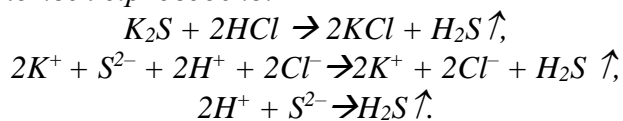
а) змішування водних розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ і K_2S призведе до протікання необоротного сумісного гідролізу, оскільки зазначені солі гідролізуються за протилежними типами, посилюючи гідроліз одна одної:



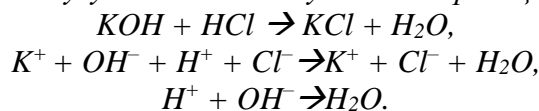
б) при змішуванні розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ та KOH залежно від стехіометричного співвідношення реагентів можуть відбуватися реакції з утворенням різних продуктів, наприклад,



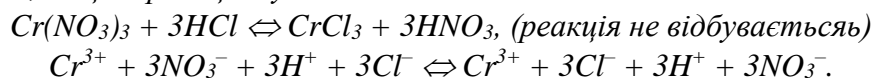
в) При додаванні до розчину K_2S розчину лугу KOH реакція не відбувається, а при дії на цю сіль розчином хлоридної кислоти HCl утворюється слабка сульфідна кислота чи, більш імовірно, виділяється сірководень:



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:

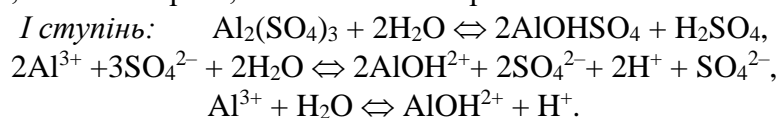


З наведеної схеми видно, що взаємодія між розчинами $Cr(NO_3)_3$ та HCl не відбувається, тому що у розчині містяться тільки йони (Cr^{3+} , NO_3^- , H^+ , Cl^-), протікання реакції між якими неможливе, оскільки не забезпечується умова необоротності.

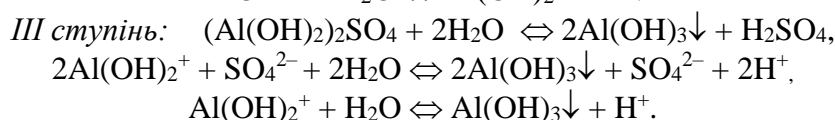
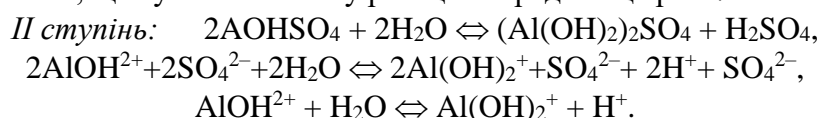
Приклад 6.12. Скласти рівняння реакцій гідролізу солей а) $Al_2(SO_4)_3$; б) Na_2SO_3 ; в) $Al_2(CO_3)_3$ у молекулярній та йонно-молекулярній формах, вказати реакцію середовища у розчині та зазначити способи посилення гідролізу для солей Na_2SO_3 і $Al_2(SO_4)_3$.

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.

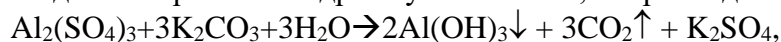


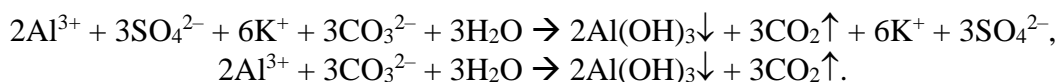
Як видно зі скороченого йонного рівняння, внаслідок гідролізу в розчині з'являється надлишок йонів H^+ , що зумовлює кислу реакцію середовища $pH < 7$.



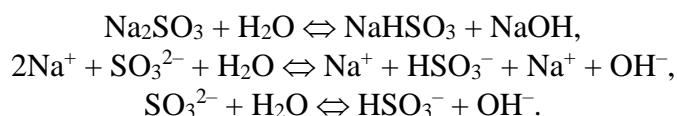
Посилити гідроліз $Al_2(SO_4)_3$ можна за допомогою таких заходів:

- 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:



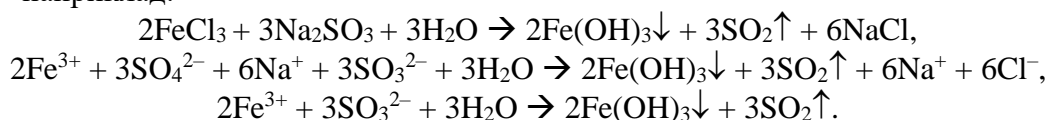


б) Na_2SO_3 – сіль, утворена катіоном сильної основи (NaOH) та аніоном слабкої кислоти (H_2SO_3), гідроліз відбувається по аніону – переважно за першим ступенем. Внаслідок цього утворюється слабка кислота (гідросульфїт-аніон HSO_3^-) і накопичуються йони OH^- , які забезпечують лужну реакцію середовища, $\text{pH} > 7$.

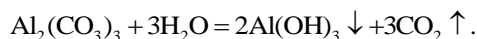


Посилити гідроліз Na_2SO_3 можна за допомогою таких заходів:

- розведення розчину при додаванні води, що призводить до зміщення гідролітичної рівноваги вправо;
- підвищення температури
- додавання невеликої кількості сильної кислоти, яка буде зв'язувати йони OH^- , зміщуючи гідролітичну рівновагу вправо;
- додавання розчину іншої солі, яка гідролізується за протилежним типом (тобто по катіону, наприклад, NH_4Cl , 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 (H_2CO_3), тому гідролізується одночасно як по катіону, так і по аніону, причому одразу за всіма ступенями, повністю. Завдяки зв'язуванню йонів H^+ і OH^- у недисоційовану сполуку H_2O , а також утворенню осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ і газу CO_2 , гідроліз солі $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ відбувається необоротно. Реакція середовища нейтральна, $\text{pH} \approx 7$.



6.5 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 інших 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 процесом, а її кількісною мірою є ступінь і константа дисоціації, залежно від величин яких електроліти поділяються на сильні, слабкі та середньої сили.

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 $pH < 7$, у лужних – $pH > 7$, а в нейтральних $pH = 7$.

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 кислої солі, слабкої основи чи її основної солі) та, як правило, позначається на змінненні реакції середовища і pH розчину.

6.6 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

- 14** Що називається електролітом, а що – неелектролітом? У чому різниця між істинними та потенційними електролітами, між процесами дисоціації та іонізації?
- 15** Викладіть основні положення теорії слабких електролітів.
- 16** Охарактеризуйте ступінь дисоціації та її залежність від різних чинників.
- 17** Який фізичний зміст константи рівноваги?
- 18** Зазначте межі застосування закону розведення Оствальда.
- 19** Охарактеризуйте властивості кислот, основ і солей з точки зору теорії електролітичної дисоціації.
- 20** Виведіть вираз йонного добутку води.
- 21** У чому особливості протікання обмінних реакцій у розчинах?
- 22** Малорозчинні електроліти. Добуток розчинності.
- 23** Гідроліз солей, його типи.
- 24** Ступінь та константа гідролізу, їх взаємозв'язок.