

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**Т. Д. Панайотова**

**ХІМІЯ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*(для здобувачів 1 курсу першого (бакалаврського) рівня вищої освіти  
денної та заочної форм навчання зі спеціальності  
G19 – Будівництво та цивільна інженерія)*

**Харків**  
**ХНУМГ ім. О. М. Бекетова**  
**2026**

**Панайотова Т. Д.** Хімія : конспект лекцій для здобувачів 1 курсу першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальності G19 – Будівництво та цивільна інженерія / Т. Д. Панайотова ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2026. – 106 с.

Автор  
канд. хім. наук, доц. Т. Д. Панайотова

Рецензент

**І. С. Зайцева**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 6 від 20.11.2025*

© Т. Д. Панайотова, 2026  
© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2026

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
ТЕМА 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ.....	6
1.1 Атом, молекула, хімічний елемент, кількість речовини.....	6
1.2 Основні закони хімії.....	9
1.3 Газові закони.....	14
ТЕМА 2 ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	15
2.1 Оксиди.....	15
2.2 Основи.....	18
2.3 Кислоти.....	19
2.4 Солі.....	21
ТЕМА 3 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА.....	24
3.1 Будова атома.....	24
3.1.1 Уявлення про складність структури атома.....	24
3.1.2 Корпускулярно-хвильова двоїстість електрона.....	27
3.1.3 Характеристика атомних орбіталей з допомогою квантових чисел.....	28
3.1.4 Електронні формули. Багатоелектронні атоми.....	30
3.2 Вплив електронної будови атомів на властивості елементів.....	33
3.2.1 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів.....	33
3.2.2 Періодична зміна властивостей хімічних елементів.....	34
ТЕМА 4 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК .....	37
4.1 Ковалентний зв'язок.....	37
4.1.1 Механізм утворення і властивості ковалентного зв'язку.....	37
4.2 Іонний зв'язок. Водневий зв'язок.....	39
ТЕМА 5 ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ.....	40
5.1 Основні поняття термодинаміки.....	42
5.2 Закон Гесса.....	42
5.3 Ентропія. Енергія Гіббса та напрям процесів.....	43
ТЕМА 6 ХІМІЧНА КІНЕТИКА І ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....	44
6.1 Поняття про швидкість хімічних реакцій.....	44
6.2 Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин, температури, наявності каталізаторів.....	45
6.3 Хімічна рівновага.....	47
ТЕМА 7 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ У РОЗЧИНАХ.....	48
7.1 Розчини.....	48
7.1.1 Загальні уявлення про дисперсні системи.....	48
7.1.2 Характеристика розчинів. Фізична і хімічна теорія розчинів. Процес їх утворення.....	49
7.1.3 Способи вираження концентрації розчиненої речовини.....	52

ТЕМА 8 ВЛАСТИВОСТІ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	54
8.1 Тиск пари над розчином.....	54
8.2 Температури кипіння і замерзання розчинів.....	55
8.3 Осмос. Осмотичний тиск у розчині.....	57
ТЕМА 9 РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	58
9.1 Електролітична дисоціація.....	58
9.2 Рівновага в розчинах слабких електролітів. Ступінь і константа електролітичної дисоціації.....	62
9.3 Колігативні властивості розведених розчинів електролітів.....	64
9.4 Особливості розчинів сильних електролітів.....	64
9.5 Добуток розчинності.....	66
9.6 Дисоціація води. Водневий показник (рН). Кислотно-основні індикатори. Буферні розчини.....	68
9.7 Гідроліз солей.....	71
ТЕМА 10 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.....	77
10.1 Ступінь окиснення елементів.....	77
10.2 Загальні поняття про окисно-відновні реакції.....	78
10.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.....	80
10.4 Типи окисно-відновних реакцій.....	81
ТЕМА 11 ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ.....	82
11.1 Порівняльна характеристика металів головних і побічних підгруп.....	82
11.2 Класифікація металів.....	83
11.3 Хімічні властивості металів.....	85
ТЕМА 12 ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ.....	88
12.1 Окисно-відновні електродні потенціали. Рівняння Нернста.....	88
12.2 Гальванічні елементи.....	90
12.3 Корозія металів. Захист від корозії.....	93
12.4 Корозія будівельних матеріалів. В'язучі матеріали.....	99
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	105

## ВСТУП

Метою вивчення дисципліни є набуття здобувачами вищої освіти базової хімічної підготовки, вивчення основних понять та законів загальної хімії, сучасних уявлень про будову, класифікацію, номенклатуру неорганічних речовин, властивостей хімічних елементів та їхніх сполук.

Хімічні знання є фундаментом для якісного, довговічного та безпечного будівництва, дозволяючи не просто виконувати роботи, а розуміти їхню суть. Фахівцям будівельної галузі хімія потрібна для розуміння структури і властивостей матеріалів, прогнозування їхньої поведінки в різних умовах, розуміння суті хімічних процесів, які забезпечують міцність, безпеку конструкцій. Саме хімічні знання допомагають обирати правильні антикорозійні покриття для сталевих конструкцій залежно від агресивності середовища. захищати бетон від впливу солей, кислотних дощів та ґрунтових вод. Будівельники щодня працюють із розчинниками, фарбами та іншими речовинами. Знання хімії дозволяє правильно інтерпретувати інструкції, дотримуватися правил безпечного змішування та зберігання небезпечних речовин. Вивчення хімії робить будівництво швидшим, економнішим та надійнішим. Засвоєння курсу хімії певною мірою сприятиме формуванню інженера – фахівця, який буде працювати у будівельній галузі.

# ТЕМА 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

## 1.1 Атом, молекула, хімічний елемент, кількість речовини

Всі хімічні реакції відбуваються відповідно до основних понять і законів хімії. Теоретичною основою сучасної хімії є атомно-молекулярне вчення, головні положення якого такі:

1. Речовини складаються з молекул, які перебувають у постійному русі й між ними існує взаємне притягання і відштовхування.

2. Молекули складаються з атомів, які мають певні розміри та масу і під час хімічних реакцій не зазнають якісних змін.

3. Молекули різних речовин відрізняються між собою складом, розмірами, фізичними та хімічними властивостями.

4. Під час хімічної реакції відбувається зміна складу молекул і перегрупування атомів, унаслідок чого утворюються молекули нових сполук.

Основними поняттями атомно-молекулярного вчення є: атом, молекула, хімічний елемент, проста речовина, складна речовина.

*Атом* – це найменша хімічно неподільна електронейтральна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

Атом характеризується певною масою, розмірами, складом. До складу атома входять протони, нейтрони і електрони. Протони і нейтрони утворюють ядро атома. Ядерні частинки (позитивно заряджені протони та нейтральні нейтрони) називають *нуклонами*. Електрони утворюють електронну оболонку, розміри якої визначають розміри атома. Позитивний заряд ядра, який відповідає кількості протонів, повністю компенсується негативним зарядом електронної оболонки, що визначається кількістю електронів. Тому *атом електронейтральний*.

Кількісними характеристиками атома є заряд ядра та відносна атомна маса  $A_r$ . Заряд ядра атома кількісно дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі. Атоми, що мають однаковий заряд ядра, належать певному хімічному елементу.

Маси протона і нейтрона практично однакові, а маса електрона у 1836 разів менша, тому *уся маса атома фактично зосереджена в його ядрі*.

Абсолютні маси атомів дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить  $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг, а маса атома одного з найважчих елементів (Плюмбуму) –  $3,4 \cdot 10^{-25}$  кг. Оперувати такими величинами незручно, тому в розрахунках використовують не абсолютні, а відносні значення мас атомів.

Маси атомів визначають за вуглецевою шкалою атомних мас, де за еталон взято 1/12 масу ізотопу  $^{12}\text{C}$ . Атомна одиниця маси (а. о. м.) становить приблизно  $1,66 \cdot 10^{-27}$  кг. Використання а. о. м. спрощує розрахунки у хімії. Відносна атомна маса елемента – це відношення середньої маси його природних ізотопів до 1 а. о. м., що є безрозмірною величиною.

*Молекула* – це найменша частинка речовини, яка здатна до самостійного існування і зберігає хімічні властивості цієї речовини.

Молекула складається з атомів, що в певній послідовності з'єднані між собою хімічними зв'язками. Склад молекули описується хімічною формулою. До складу молекул може входити різна кількість атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) переважно складаються з двох атомів ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ), а молекули білків – із сотень тисяч атомів. Маса окремої молекули теж має дуже мале значення. Так, маса молекули води дорівнює  $2,990 \cdot 10^{-26}$  кг. Тому в розрахунках використовують не абсолютні, а відносні значення молекулярних мас ( $M_r$ ).

**Молекулярною масою ( $M_r$ )** є маса молекули у а. о. м., що дорівнює сумі мас усіх атомів, з яких складається молекула з урахуванням їхньої кількості у складі молекули:

$$M_r(H_2SO_4) = 2A_r(H) + A_r(S) + 4A_r(O).$$

**Молярна маса** – це відношення маси речовини до її кількості. Одиниці вимірювання: кг/моль або г/моль. Кількість речовини виражається в молях.

**Моль речовини ( $n$ )** – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, іонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг ізотопу карбону  $^{12}C$ . Кількість структурних одиниць, що містить один моль будь-якої речовини називають числом Авогадро (на честь італійського вченого фізика і хіміка):  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .

**Хімічний елемент** – це вид атомів з однаковим зарядом ядра. Маса ядра атома хімічного елемента може бути різною, залежно від кількості нейтронів в ньому. Сукупність атомів елемента з однаковою масою називається нуклідом (нуклід – загальна назва атомних ядер і атомів), а атоми одного елемента з різними масами (тобто різною кількістю нейтронів в ядрі атома) називаються ізотопами. Кількість атомів хімічного елемента не змінюється в процесі перебігу хімічної реакції. Для перетворення атома одного хімічного елемента в інший необхідні ядерні реакції. Зокрема, за допомогою ядерних реакцій отримують нові хімічні елементи, які не існують в природі.

Станом на сьогодні відомо 118 хімічних елементів, які систематизовані в періодичній системі хімічних елементів Д. І. Менделєєва. З них 92 трапляються в природі, а решта 26 отримані штучно в лабораторіях шляхом ядерних реакцій.

Кожний елемент має назву і символ. Хімічний символ означає, по-перше, назву елемента, по-друге, – один атом цього елемента під час запису формул хімічних реакцій.

Різновид атома хімічного елемента ( $E$ ), що характеризується кількістю протонів  $Z$  (атомний номер) та кількістю протонів і нейтронів разом –  $A$  (масове число) позначається символом з індексами:  ${}^A_Z E$ , де  $A = Z + N$  – масове число;  $Z$ ,  $N$  – кількість протонів і нейтронів в ядрі відповідно. Радіоактивні ядра і атоми називаються радіонуклідами. У разі позначення елемента масове число пишуть верхнім індексом перед символом елемента, наприклад:  ${}^3He$  або  ${}^{235}U$ . Вживається також позначення гелій-3, уран-235.

Ізотопи позначають тими самими символами, що і відповідний хімічний елемент ( $E$ ), вказуючи зверху з лівого боку символу масове число ( $A$ ).

Наприклад, ізотопи хлору позначають:  $^{35}\text{Cl}$  і  $^{37}\text{Cl}$ , або хлор-35 і хлор-37. Ізотопи цього хімічного елемента мають однаковий заряд атомного ядра, тобто один порядковий номер, і займають одне й те саме місце в періодичній системі, мають однакову кількість протонів у ядрі атома, але відрізняються один від одного кількістю нейтронів. Хімічні властивості всіх ізоотопів одного елемента однакові.

Переважає більшість ізоотопів не має спеціальних назв, але для ізоотопів деяких елементів, зокрема для ізоотопів водню, існують спеціальні назви і навіть спеціальні символи. Так, ізоотоп водню  $^1\text{H}$  називають протій, ізоотоп  $^2\text{H}$  – дейтерій і позначають символом D, а ізоотоп  $^3\text{H}$  – тритій (символ T). Атомна маса ізоотопу, яка виражена у вуглецевих одиницях, називається його масовим числом.

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

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

За складом усі сполуки можна поділити на **прості та складні**.

**Простими** називаються речовини, які складаються з атомів одного елемента ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Cu). Прості речовини – це форма існування хімічного елемента у вільному стані. Нині відомо 118 хімічних елементів, а простих речовин налічується понад 500-т. Така розбіжність пояснюється явищем алотропії. **Алотропія** – це здатність елемента утворювати декілька простих, відмінних за властивостями речовин, які називаються **алотропними модифікаціями**.

Наприклад, елемент кисень утворює дві алотропні модифікації: кисень  $\text{O}_2$  і озон  $\text{O}_3$ , які відрізняються складом молекул. Елемент вуглець утворює алотропні модифікації, що відрізняються типом кристалічної ґратки: 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  $\text{C}_{60}$ , молекула якого схожа на футбольний м'яч, тому ця модифікація іноді називається букиболом (рис. 1.1).

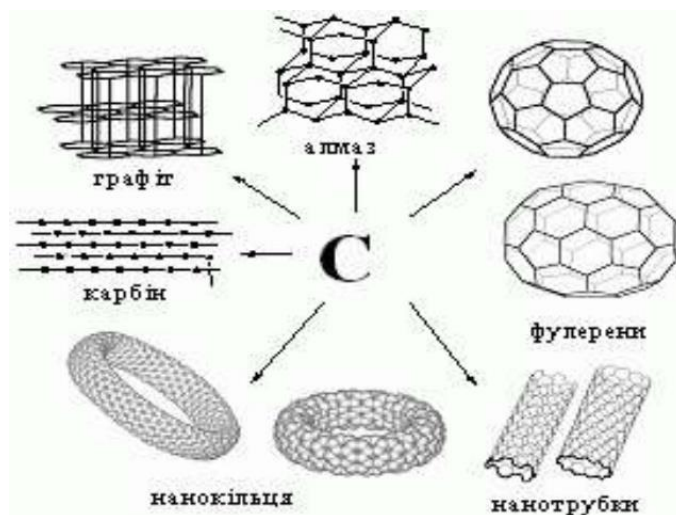


Рисунок 1.1 – Алотропні модифікації вуглецю

**Складні речовини** – це речовини, молекули яких складаються з двох або більше хімічних елементів ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ).

## 1.2 Основні закони хімії

**Закон збереження маси речовин** (М. В. Ломоносов, 1748; А. Л. Лавуазьє, 1789): *маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.*

**Закон збереження енергії** (Майєр, 1840): *енергія не виникає із нічого і нікуди не зникає, а окремі її види можуть взаємоперетворюватися одна в одну в еквівалентних співвідношеннях.*

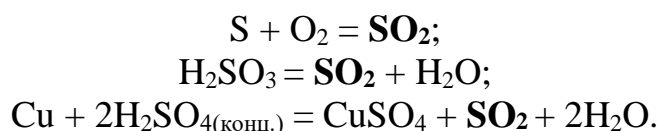
А. Ейнштейн встановив відповідність між масою тіла  $m$  і його енергією  $E$ :

$$E = mc^2,$$

де  $c$  – швидкість світла ( $3 \cdot 10^8$  м/с).

Рівняння Ейнштейна є математичним виразом закону збереження маси й енергії, згідно з яким зміні маси на величину  $\Delta m$  відповідає цілком певна зміна енергії  $\Delta E$ . Таким чином, під час хімічних реакцій, оскільки вони супроводжуються енергетичними ефектами, насправді відбувається зміна маси. Однак ці зміни настільки малі (невеликі енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні реакції, не можуть привести до помітних змін мас речовин), що ними можна знехтувати. Відчутні ж зміни маси спостерігаються в ядерній хімії та енергетиці, де енергетичні ефекти вимірюються мільярдами кілоджоулів. У хімічних же реакціях не відбувається вимірюваних змін маси.

**Закон сталості складу** (Ж. Пруст, 1799): *кожна хімічно чиста речовина з молекулярною структурою має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її добування:*



**Закон кратних відношень** (Дж. Дальтон – 1803): якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук, то на одну й ту саму кількість одного з них припадають такі кількості іншого, які співвідносяться, як невеликі цілі числа. Наприклад, азот і кисень утворюють один з одним п'ять оксидів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Співвідношення елементів

Оксид	N <sub>2</sub> O	NO	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Маса азоту	2 · 14 = 28	1 · 14 = 14	2 · 14 = 28	1 · 14 = 14	2 · 14 = 28
Маса кисню	1 · 16 = 16	1 · 16 = 16	3 · 16 = 48	2 · 16 = 32	5 · 16 = 80
Маса кисню, що припадає на 1 г азоту	16 / 28 = 0,57	16 / 14 = 1,14	48 / 28 = 1,71	32 / 14 = 2,28	80 / 28 = 2,85
Кількість N	1	1	1	1	1
Кількість O	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
Співвідношення	0,57 1	1,14 2	1,71 3	2,28 4	2,85 5

**Закон еквівалентів** (І. Ріхтер, 1793): *хімічні елементи сполучаються один з одним, а речовини реагують між собою у кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам.*

Еквівалентом називають реальну або умовну частку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному іону водню у цій кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною часткою розуміють як реально існуючі частинки (молекули, іони, електрони), так і їхні частки (наприклад, 1/2 іону) або групи. Кількість речовини еквіваленту є *моль*.

Фактор еквівалентності  $f_{\text{екв.}}(X)$  – це число, що позначає, яка частка реальної частини речовини X еквівалентна одному іону водню у цій кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії цієї реакції

$$f_{\text{екв.}}(X) = 1/z,$$

де  $z$  – основність кислоти або кислотність основи цієї кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що беруть участь у цій окисно-відновній реакції.

**Молярна маса еквівалента** речовини  $X$  ( $M(\frac{1}{z} \cdot X)$ ) вимірюється добутком фактора еквівалентності на молярну масу речовини  $X$ :

$$M(\frac{1}{z} \cdot X) = f_{екв}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниці вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

Молярна маса еквівалентна складної речовини дорівнює сумі молярних мас еквівалентів її складових. Наприклад:

- $M_{екв.}(оксиду) = M_{екв.}(елемента) + M_{екв.}(кисню)$ ;
- $M_{екв.}(K_2O) = M_{екв.}(K) + M_{екв.}(O) = 39 + 16 / 2 = 47$  г/моль;
- $M_{екв.}(кислоти) = M_{екв.}(H^+) + M_{екв.}(кислотного залишку)$ ;
- $M_{екв.}(H_2SO_4) = M_{екв.}(H^+) + M_{екв.}(SO_4^{2-}) = 1 + 96 / 2 = 49$  г/моль;
- $M_{екв.}(основи) = M_{екв.}(металу) + M_{екв.}(OH^-)$ ;
- $M_{екв.}(Fe(OH)_3) = M_{екв.}(Fe^{3+}) + M_{екв.}(OH^-) = 56 / 3 + 17 = 18,7 + 17 = 35,7$  г/моль;
- $M_{екв.}(солі) = M_{екв.}(металу) + M_{екв.}(кислотного залишку)$ ;
- $M_{екв.}(NaNO_3) = M_{екв.}(Na^+) + M_{екв.}(NO_3^-) = 23 + 62 = 85$  г/моль.

Якщо не враховувати конкретну хімічну реакцію, то фактор еквівалентності речовин розраховують за формулами, наведеними в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Розрахунок фактора еквівалентності речовин

Частка	Фактор еквівалентності	Приклади
1	2	3
Елемент	$f_e = \frac{1}{B(E)},$ <p>де <math>B(E)</math> – валентність елемента <math>E</math></p>	$f_e(S)_{H_2S} = 1/2$ $f_e(S)_{H_2SO_4} = 1/6$ $f_e(C)_{CH_4} = 1/4$
Проста речовина	$f_e = \frac{1}{n(E) \cdot B(E)},$ <p>де <math>n(E)</math> – кількість атомів елемента (індекс у хімічній формулі);  <math>B(E)</math> – валентність елемента</p>	$f_e(H_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$ $f_e(O_2) = 1/(2 \cdot 2) = 1/4$ $f_e(Cl_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$

Продовження таблиці 1.2

1	2	3
Оксид	$f_e = \frac{1}{n(E) \cdot B(E)},$ <p>де <math>n(E)</math> – кількість атомів елемента (індекс у хімічній формулі);  <math>B(E)</math> – валентність елемента</p>	$f_e(Fe_2O_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$ $f_e(FeO) = 1/(1 \cdot 2) = 1/2$ $f_e(H_2O) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$
Кислота	$f_e = \frac{1}{n(H^+)},$ <p>де <math>n(H^+)</math> – кількість відданих у процесі реакції іонів Гідрогену (основність кислоти)</p>	$f_e(HCl) = 1/1 = 1$ $f_e(H_2SO_4) = 1/1 = 1$ $f_e(H_2SO_4) = 1/2 = 1/2$
Основа	$f_e = \frac{1}{n(OH^-)},$ <p>де <math>n(OH^-)</math> – кількість відданих в процесі реакції гідроксид-іонів (кислотність основи)</p>	$f_e(NaOH) = 1/1 = 1$ $f_e(Mg(OH)_2) = 1/1 = 1$ $f_e(Mg(OH)_2) = 1/2$
Сіль	$f_e = \frac{1}{n(Me) \cdot B(Me)} = \frac{1}{n(A) \cdot B(A)},$ <p>де <math>n(Me)</math> – кількість атомів металу (індекс в хімічній формулі солі),  <math>B(Me)</math> – валентність металу; <math>n(A)</math> – число кислотних залишків, <math>B(A)</math> – валентність кислотного залишку</p>	$f_e(Al_2(SO_4)_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$ (розрахунок з металу) або $f_e(Al_2(SO_4)_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$ (розрахунок з кислотного залишку)
Частка в окислювально-відновних реакціях	$f_e = \frac{1}{n(\bar{e})},$ <p>де <math>n(\bar{e})</math> – кількість електронів, які беруть участь в процесі окиснення або відновлення</p>	$Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe^0$ $f_e(Fe^{3+}) = 1/3$ $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$ $f_e(MnO_4^-) = 1/5$
Іон	$f_e = \frac{1}{ n^\pm },$ <p>де <math> n^\pm </math> – заряд іона</p>	$f_e(SO_4^{2-}) = 1/2$

Таким чином, еквівалент одного і того самого елемента може набувати різних значень залежно від валентності цього елемента. Значення еквівалента складної сполуки зумовлюється характером її взаємодії у конкретній хімічній реакції. Наприклад, в реакції  $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$  тільки два

атоми водню кислоти заміщуються атомами натрію (тобто кислота виявляє основність 2), тому еквівалентом  $\text{H}_3\text{PO}_4$  буде умовна частинка, яка складає  $1/2\text{H}_3\text{PO}_4$ , оскільки саме  $1/2$  реальної частки – молекули  $\text{H}_3\text{PO}_4$  еквівалентна одному іону водню в цій кислотно-основній реакції.

Математичним записом закону еквівалентів, який тепер формулюється так: *маси речовин, які взаємодіють між собою, пропорційні їх молярним масам еквівалентів:*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{екв}}(1)}{M_{\text{екв}}(2)}, \quad \text{або} \quad \frac{m_1}{M_{\text{екв}}(1)} = \frac{m_2}{M_{\text{екв}}(2)},$$

де  $m_1, m_2, M_{\text{екв}}(1), M_{\text{екв}}(2)$  – маси і молярні маси еквівалентів речовини 1 і речовини 2 відповідно.

Під час проведення розрахунків з об'ємами газів закон еквівалентів можна записати так:

$$\frac{m_1}{M_{\text{екв}}(1)} = \frac{V_1}{V_{\text{екв}}(1)}, \quad \text{або} \quad \frac{V_1}{V_{\text{екв}}(1)} = \frac{V_2}{V_{\text{екв}}(2)},$$

де  $V_1, V_2, V_{\text{екв}}(1), V_{\text{екв}}(2)$  – об'єми газоподібних речовин і об'єми газів речовин 1 і 2 із кількістю 1 моль еквівалента відповідно.

З математичного запису закону еквівалентів випливає, що кількість моль еквівалентів речовин дорівнює одна одній:

$$n_{\text{екв}}(1) = n_{\text{екв}}(2).$$

**Закон Авогадро (1811):** у рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул.

Один моль будь-якої речовини (або один моль інших структурних одиниць – атомів, іонів) містить однакову кількість молекул (або цих структурних одиниць), що дорівнює  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Це число називають сталою Авогадро і позначають  $N_A$ .  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Наприклад, 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  складається з  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул і містить 2 моль (або  $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ ) атомів **H** і 1 моль (або  $6,02 \cdot 10^{23}$ ) атомів **O**; 1 моль  $\text{SO}_4^{2-}$  містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ , зокрема 1 моль ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) атомів **S** і 4 моль ( $4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ ) атомів **O**.

Кількість речовини **n** пов'язана з кількістю частинок **N** і сталою Авогадро  $N_A$  рівнянням

$$n = N / N_A.$$

Маса одного моля речовини називається молярною масою цієї речовини вона позначається через **M**. **Молярна маса** визначається відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає:  $\mathbf{M} = \mathbf{m} / \mathbf{n}$ .

Одиницею вимірювання молярної маси в системі СІ є кг/моль, але в хімії частіше користуються позасистемною величиною г/моль.

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

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

Наприклад, відносна молекулярна маса сульфур(IV) оксиду

$$M_r(\text{SO}_2) = 32 + 2 \cdot 16 = 64,$$

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

$$M(\text{SO}_2) = 64 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 64 \text{ г/моль.}$$

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.

**Наслідки із закону Авогадро:**

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

Цей об'єм називається молярним об'ємом (позначається  $V_M$  і вимірюється у л/моль або м<sup>3</sup>/моль). Нормальними умовами (н. у.) вважають температуру  $t = 0^\circ\text{C}$  або  $T = 273,15 \text{ К}$  і тиск  $P = 101\,325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм. рт. ст.}$

2. Відношення густини одного газу ( $\rho_1$ ) до густини іншого газу ( $\rho_2$ ) 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  $D$ :

$$D = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}}.$$

Відносна густина показує, у скільки разів один газ важче за інший.

### 1.3 Газові закони

Стан газу характеризується температурою, тиском і об'ємом. Між цими параметрами існує зв'язок, який виражається відповідним законом:

1. **Закон Бойля – Маріотта:** за постійної температури об'єм цієї кількості газу обернено пропорційний тиску, під яким він перебуває, тобто

$$\text{якщо } T = \text{const, то } P_1 V_1 = P_2 V_2, \text{ або } PV = \text{const.}$$

2. **Закон Гей-Люссака:** за постійного тиску зміна об'єму цієї кількості газу прямо пропорційна температурі, тобто

$$\text{якщо } P = \text{const, то } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \text{ або } \frac{V}{T} = \text{const.}$$

3. **Закон Шарля:** за постійного об'єму зміна тиску цієї кількості газу прямо пропорційна температурі, тобто

$$\text{якщо } V = \text{const, то } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \text{ або } \frac{P}{T} = \text{const.}$$

У хімічних розрахунках під час здійснення переходу від одних умов до інших використовується вираз об'єднаного газового закону:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}, \text{ або } \frac{PV}{T} = \text{const.}$$

Рівняння стану ідеального газу (рівняння Клапейрона – Менделєєва) дорівнює:

$$PV = nRT, \text{ або } PV = \frac{m}{M}RT,$$

де  $P$  – тиск газу, Па;

$V$  – об'єм газу, м<sup>3</sup>;

$N$  – кількість моль газу, моль;

$m$  – маса газу, г;

$M$  – молярна маса газу, г/моль;

$R$  – універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль·К));  $T$  – температура, К.

## ТЕМА 2 ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

### 2.1 Оксиди

Усі неорганічні сполуки за подібністю їхнього складу і хімічних властивостей об'єднують в окремі групи, або класи (рис. 2.1).

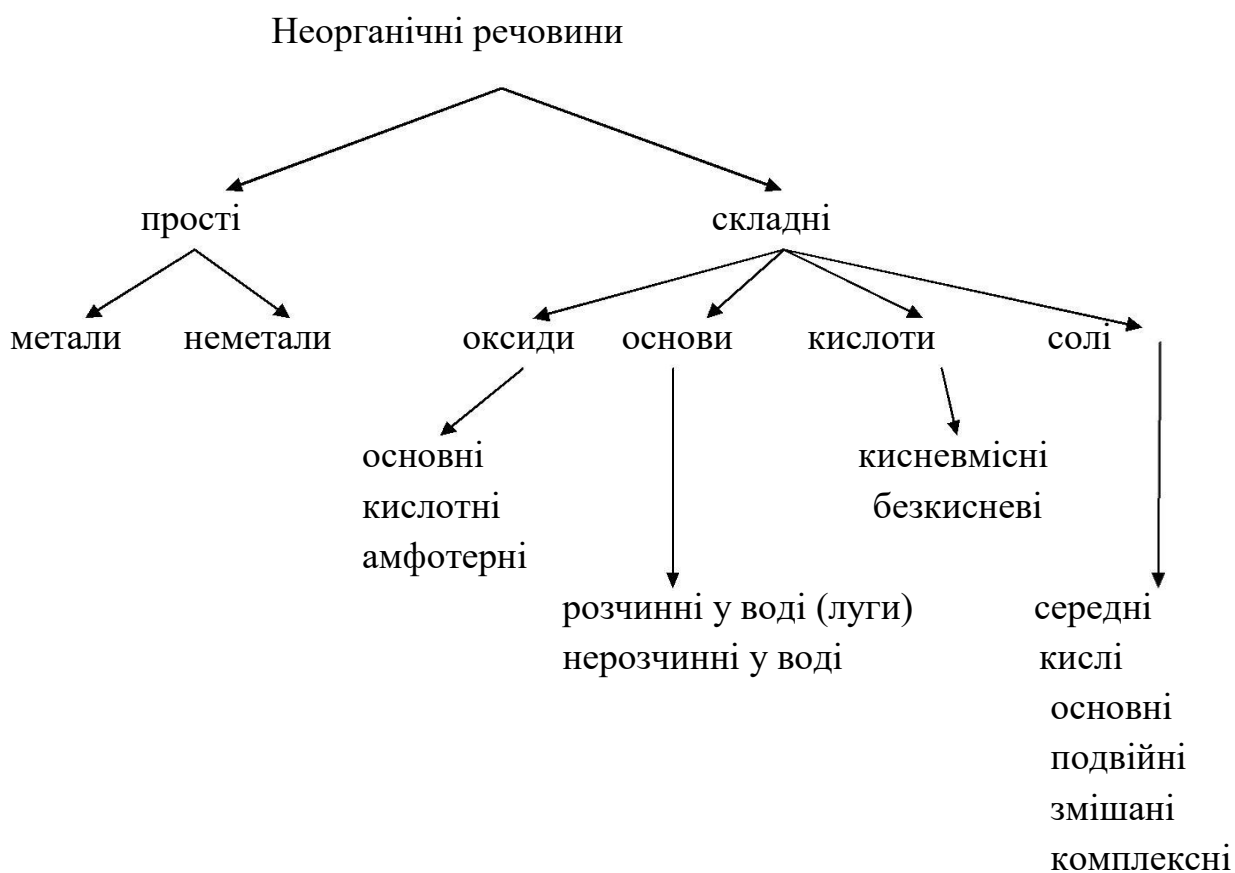


Рисунок 2.1 – Класифікація неорганічних сполук

**Оксиди** – складні речовини, до складу яких входять атоми двох елементів, один з яких – кисень. Ступінь окиснення кисню в оксидах завжди від’ємний і дорівнює -2.

За хімічним характером оксиди поділяють на солетворні і несолетворні.

До несолетворних належать CO, SiO, NO тощо. Солетворні оксиди поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

**Основні оксиди** – оксиди металів, гідрати яких є основами. В основних оксидах метали виявляють низький ступінь окиснення: +1, +2 (Na<sub>2</sub>O, CaO, FeO тощо). Гідроксиди основних оксидів є основами.

**Кислотні оксиди** – оксиди неметалів і оксиди металів зі ступенем окиснення металу +5, +6, +7 (SO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> тощо). Гідроксиди кислотних оксидів є кислотами.

**Амфотерні оксиди** – оксиди тільки металів зі ступенем окиснення +3, +4 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>; PbO<sub>2</sub>) та оксиди деяких металів зі ступенем окиснення +2 (ZnO, SnO, BeO, PbO). Термін «амфотерний» грецького походження, означає двосторонній. Тому амфотерні оксиди займають проміжне положення між основними й кислотними оксидами й виявляють відповідні їм хімічні властивості. Гідроксиди амфотерних металів також виявляють властивості як основ, так і кислот.

**Номенклатура оксидів.** Назви оксидів складаються із назви елемента в називному відмінку та слова оксид. Якщо елемент утворює декілька оксидів, то ступінь окиснення елемента зазначається в дужках римською цифрою.

Вживається також номенклатура, в якій підкреслюється кількість атомів кисню, що припадає на один атом іншого елемента. При цьому на перше місце ставлять назву відповідного елемента у називному відмінку, на друге – слово оксид з відповідним числівниковим префіксом (моно-, ди-, три-, тетра- тощо).

Наприклад: N<sub>2</sub>O – нітроген(I) оксид; NO – нітроген(II) оксид, або нітроген монооксид; NO<sub>2</sub> – нітроген(IV) оксид, або нітроген диоксид; CrO<sub>3</sub> – хром(VI) оксид, або хром триоксид.

Хімічні властивості оксидів залежать від положення елементів у періодичній системі та закономірно змінюються за періодами та групами.

У межах малих періодів і деяких великих періодів зі збільшенням порядкового номера елементів характер оксидів змінюється від основних через амфотерні до кислотних. Зміну хімічного характеру оксидів можна спостерігати і в межах груп періодичної системи.

Зі збільшенням порядкового номера елемента в межах підгруп зростають основні властивості відповідних оксидів. Таку закономірність можна спостерігати в головній і побічній підгрупах II групи: BeO – амфотерний, MgO, CaO, SrO, BaO, RaO – основні, ZnO – амфотерний, CdO, HgO – основні; в головній підгрупі III групи: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – кислотний, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – амфотерні та Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – основний оксиди. У головній підгрупі IV групи вуглець та кремній утворюють кислотні оксиди CO<sub>2</sub> і SiO<sub>2</sub>, а решта елементів – амфотерні. Зміну в характері утворених оксидів

можна спостерігати для одного й того самого елемента, якщо він утворює декілька оксидів. Так, хром утворює оксиди: CrO – основний, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – амфотерний, CrO<sub>3</sub> – кислотний.

Таблиця 2.1 – Добування оксидів

Спосіб добування	Приклади
1	2
Взаємодія простих і складних речовин із киснем	$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3,$ $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$
Розкладання оксигеновмісних сполук під час нагрівання: – основ; – кислот; – солей	$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O,$ $H_2SiO_3 \longrightarrow SiO_2 + H_2O,$ $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
Відновлення оксидів	$CO_2 + C = 2CO,$ $MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$
Взаємодія кислот-окисників із металів або неметалами	$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$ $C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$

Таблиця 2.2 – Хімічні властивості оксидів

Основні оксиди	Кислотні оксиди
Взаємодія з водою	
$Na_2O + H_2O = 2NaOH$ $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$	$SO_3 + H_2O = H_2SO_4,$ $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$
Взаємодія	
з кислотами:	з основами:
$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$	$CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O$
Взаємодія з амфотерними оксидами та гідроксидами	
$BaO + ZnO = BaZnO_2$ Сплавлення $BaO + Zn(OH)_2 \rightarrow BaZnO_2 + H_2O$	$SO_3 + ZnO = ZnSO_4$ $SO_3 + Zn(OH)_2 = ZnSO_4 + H_2O$
Взаємодія основних і кислотних оксидів між собою	
$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$	
Відновлення до простих речовин:	
$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O$	$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$
Амфотерні оксиди взаємодіють	
з кислотами як основними:	з основами як кислотними:
$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$	$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$ $ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$
Взаємодія з амфотерними оксидами:	
$ZnO + Al_2O_3 = Zn(AlO_2)_2$	

## 2.2 Основи

Основи – це складні речовини, утворені металічним елементом (або групою атомів  $NH_4^+$ ) та гідроксидними групами (ОН), кількість яких дорівнює валентності металу (LiOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH).

Кількість гідроксид-іонів в основі, що здатні заміщуватись на кислотні залишки з утворенням солей, визначає її *кислотність*, тому основи можуть бути *однокислотні* (NaOH, NH<sub>4</sub>OH), *двокислотні* (Ba(OH)<sub>2</sub>), *трикислотні* (Fe(OH)<sub>3</sub>), *чотирикислотні* (Th(OH)<sub>4</sub>).

Всі основи можна поділити на розчинні та нерозчинні у воді. Розчинними є основи, утворені лужними, лужно-земельними металами. Розчинні у воді основи називаються *лугами*.

**Номенклатура основ.** Назви основ утворюються з назви металу (або металопоподібної групи) в називному відмінку та слова гідроксид, що вказує на наявність іонів  $OH^-$ . Якщо один метал утворює декілька основ, після назви металу в дужках римською цифрою позначається ступінь його окиснення.

Наприклад: Mn(OH)<sub>2</sub> – манган(II) гідроксид, Mn(OH)<sub>3</sub> – манган(III) гідроксид.

Таблиця 2.3 – Добування основ

Спосіб добування	Приклади
Добування розчинних основ	
Взаємодія активних металів (лужних і лужноземельних) з водою. Взаємодія оксидів активних металів з водою	$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$ $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$  $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$
Добування нерозчинних основ	
Взаємодія розчинів солей і лугів	$CuCl_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

Таблиця 2.4 – Хімічні властивості основ

Розчинні основи	Нерозчинні основи
1	2
Взаємодія з кислотними оксидами	
$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O,$  $KOH + CO_2 = KHCO_3$	–
Взаємодія з кислотами (реакція нейтралізації)	
$NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$	$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$
Взаємодія з солями	
$Ba(OH)_2 + K_2SO_4 = 2KOH + BaSO_4\downarrow,$  $3KOH + Fe(NO_3)_3 = Fe(OH)_3\downarrow + 3KNO_3$	–

### Продовження таблиці 2.4

1	2
Термічний розклад	
–	$\xrightarrow{t}$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
Амфотерні гідроксиди взаємодіють	
з кислотами як основами:	з основами як кислотами:
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

## 2.3 Кислоти

Кислоти – складні речовини, що складаються з атомів водню та кислотного залишку.

За хімічним складом розрізняють безкисневі й кисневмісні кислоти. Кількість атомів водню в молекулі кислоти, здатних заміщуватися на метал або металоподібну групу атомів з утворенням солей, визначає її *основність*.

Таблиця 2.5 – Класифікація кислот

За складом		За основністю		
кисневмісні	безкисневі	одноосновні	двоосновні	триосновні
$\text{HNO}_3$	$\text{HCl}$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HCl}$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{HI}$	$\text{HI}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HF}$	$\text{HBr}$	$\text{H}_2\text{S}$	
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HBr}$	(один атом Н)	(два атоми Н)	
$\text{H}_2\text{SiO}_3$				(три атоми Н)

**Номенклатура кислот.** Назви кислот утворюють з міжнародних назв кислотних залишків. При цьому назва кисневмісної кислоти, в якій елемент виявляє вищий ступінь окиснення, має закінчення «-на».

Наприклад:  $\text{HNO}_3$  – нітратна кислота (азотна),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сульфатна кислота (сірчана).

Якщо кислотоутворювальний елемент виявляє в молекулі цієї кислоти нижчий ступінь окиснення, то назва кислоти має закінчення «-итна» або «-ітна».

Наприклад:  $\text{HNO}_2$  – нітритна кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сульфїтна кислота.

Назви безкисневих кислот у таких випадках мають закінчення «-идна» або «-ідна».

Наприклад: HCl – хлоридна кислота, H<sub>2</sub>S – сульфідна кислота.

Група атомів, що залишається після відщеплення від молекули кислоти атомів водню, називається кислотним залишком.

Таблиця 2.6 – Кислоти

Назва кислоти	Формула	Кислотний залишок
1	2	3
Хлоридна (хлороводнева, соляна)	HCl	Cl <sup>-</sup> – хлорид
Бромідна (бромоводнева)	HBr	Br <sup>-</sup> – бромід
Йодидна (йодоводнева)	HI	I <sup>-</sup> – йодид
Фторидна (фтороводнева)	HF	F <sup>-</sup> – фторид
Сульфідна (сірководнева)	H <sub>2</sub> S	S <sup>2-</sup> – сульфід HS <sup>-</sup> – гідрогенсульфід
Сульфатна (сірчана)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – сульфат HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> – гідрогенсульфат
Сульфітна (сірчиста)	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – сульфіт HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – гідрогенсульфіт
Нітратна (азотна)	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – нітрат
Нітрітна	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> – нітріт
Ортофосфатна (ортофосфорна)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> – ортофосфат HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – гідрогенортофосфат H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> – дигідрогенортофосфат
Карбонатна (вугільна)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – карбонат HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – гідрогенкарбонат
Силікатна (кремнієва)	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – силікат HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – гідрогенсилікат

Таблиця 2.7 – Добування кислот

Спосіб добування	Приклади
Взаємодія кислотного оксиду з водою (для кисневмісних кислот)	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4,$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$
Взаємодія водню з неметалом і наступне розчинення отриманого продукту у воді (для безкисневих кислот)	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl},$ $\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$
Взаємодія кислот із солями	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$ $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$

За звичайних умов більшість кислот є безбарвними рідинами. Майже всі кислоти розчинні у воді, крім силікатної H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Всі кислоти важчі за воду. Деякі з них леткі (HCl, H<sub>2</sub>S, HNO<sub>3</sub>) і мають задушливий запах. Для водних

розчинів кислот характерний кислий смак і здатність змінювати колір індикаторів. Характерні властивості кислот обумовлені наявністю в них іонів водню.

Таблиця 2.8 – Хімічні властивості кислот

Хімічні властивості	Приклади
Взаємодія з основами (реакція нейтралізації)	$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$
Взаємодія з основними оксидами	$2HCl + MgO = MgCl_2 + H_2O$
Взаємодія з металами (згідно з їхнім положенням у низці напруг металів)	$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$
Взаємодія із солями з утворенням газу чи осаду	$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$ , $2HCl + K_2CO_3 = 2KCl + H_2O + CO_2\uparrow$

## 2.4 Солі

Солі – складні речовини, що складаються з атомів металу та кислотних залишків. Солі можна розглядати як продукт повного або часткового заміщення атомів водню кислоти на метал або гідроксильних груп основ на кислотні залишки.

За своїми хімічними властивостями та складом солі поділяються на середні, кислі, основні, подвійні, змішані, комплексні (подвійні, змішані й комплексні солі в цьому розділі не розглядаються).

Таблиця 2.9 – Класифікація солей

Солі	Формула	Назва
Середні	$Na_2SO_4$	Натрій сульфат
Кислі	$NaHCO_3$	Натрій гідрогенкарбонат
Основні	$Fe(OH)_2Cl$	Ферум(ІІ) дигідроксид хлорид
Подвійні	$KAl(SO_4)_2$	Алюміній калій сульфат
Змішані	$CaOCl_2$	Кальцій оксид хлорид
Комплексні	$[Ag(NH_3)_2]Br$	Діаміноаргентум(І) бромід

*Середні (нормальні) солі* – продукти повного заміщення іонів водню кислоти на катіони металів (або металоподібної групи атомів) або гідроксид-іонів основ на кислотні залишки.

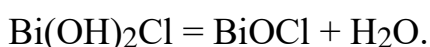
Солі, що утворюються під час заміщення іонів водню багатоосновної кислоти на катіони різних металів називаються подвійними ( $\text{KNaSO}_4$ ).

Солі, що утворюються під час заміщення гідроксид-іонів багатокислотної основи на різні кислотні залишки, називаються змішаними ( $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ ).

*Кислі солі* – продукти неповного заміщення іонів водню багатоосновних кислот на катіони металів. До складу кислих солей, крім катіона металу, входять один або кілька катіонів водню ( $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

*Основні солі* – продукти неповного заміщення гідроксид-іонів багатокислотних основ або амфотерних гідроксидів кислотними залишками ( $\text{MgOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ).

До основних солей належать і оксосолі, наприклад,  $\text{BiOCl}$ , які утворюються дегідратацією гідроксолей:



Їх назви будуються за схемою: назва катіона + слово «оксид» + назва аніона.

Наприклад,  $\text{BiOCl}$  – бісмут(III) оксид хлорид.

**Номенклатура солей.** Назви *середніх* солей утворюються з двох слів: назви металу у називному відмінку та назви аніона кислоти. Якщо метал виявляє різні ступені окиснення і утворює декілька середніх солей, то в їхніх назвах ступінь окиснення металу зазначається римською цифрою в дужках, наприклад:  $\text{CrSO}_4$  – хром(II) сульфат;  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  – хром(III) сульфат. Назви подвійних і змішаних солей утворюються так само, як і назви середніх солей:  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  – алюміній калій дисульфат;  $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$  – кальцій гіпохлорит-хлорид.

Назви *кислих* солей утворюють із назв аніонів кислот, металу та префікса «гідроген-», або «гідро-», який підкреслює наявність іонів водню в їхньому складі.

Якщо молекула солі містить не один, а кілька атомів водню, то до її назви додають числові префікси «ди-», «три-»; «тетра-», що вказують кількість цих атомів, наприклад:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – натрій гідрогенортофосфат,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – натрій дигідрогенортофосфат.

Назви *основних* солей утворюють із назв аніонів кислот, металу та слів «гідроксид», або «гідроксо-», «оксид», або «оксо-», які підкреслюють наявність гідроксид-іонів або атомів кисню в їхньому складі. Якщо молекула основної солі містить декілька гідроксид-іонів або атомів Оксигену, то до її назви додають числові префікси «ди-», «три-», «тетра-» тощо, які вказують їхню кількість. Назва будується за схемою: назва катіона + слово «гідроксид» + назва аніона.

Наприклад:

- $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  – алюміній гідроксид хлорид (алюміній гідроксохлорид);
- $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – алюміній дигідроксид хлорид (алюміній дигідроксохлорид);
- $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – ферум(III) дигідроксид хлорид;
- $\text{BiOCl}$  – бісмут(III) оксид хлорид.

Таблиця 2.10 – Одержання солей

Спосіб одержання	Приклади
Середні солі	
Взаємодія металів із неметалами	$2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$
Взаємодія металів із кислотами	$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$
Взаємодія металів із розчинами солей менш активних металів	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
Взаємодія основних оксидів із кислотними	$\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$
Взаємодія основних і амфотерних оксидів із кислотами	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Взаємодія основ із кислотним оксидом	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
Взаємодія основ із кислотами	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Взаємодія солей із кислотами	$\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
Взаємодія лугів із розчинами солей	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaOH} + \text{BaSO}_4\downarrow$
Взаємодія розчинів двох солей	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}\downarrow$
Кислі солі	
Взаємодія надлишку кислот з основами	$\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Взаємодія основ з надлишком кислотних оксидів	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
Взаємодія середніх солей з багатоосновними кислотами	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$
Взаємодія основних або амфотерних оксидів з багатоосновними кислотами, які у надлишку	$\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
Основні солі	
Взаємодія надлишку багатоокислотних основ або амфотерних гідроксидів з кислотами	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{BiOH}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O},$ $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3 = \text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Взаємодія середніх солей з основами, що мають однаковий катіон	$\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$
Взаємодія середніх солей з лугами	$\text{FeCl}_3 + \text{NaOH} = \text{FeOHCl}_2 + \text{NaCl}$

Таблиця 2.11 – Хімічні властивості солей

Хімічні властивості	Приклади
Середні соли	
Обмінні реакції з кислотами, основами й іншими солями	$\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3,$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaNO}_3,$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{BaSO}_4$
Взаємодія з металами, які більш активні за метал, що входить до складу солі	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu},$ $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}$
Термічний розклад	$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$ $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$
Кислі соли	
Взаємодія з лугами з одержанням середніх солей і води	$\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{BaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
Взаємодія із основними і амфотерними оксидами з утворенням середніх солей і води	$2\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{ZnHSO}_4 + \text{ZnO} = 2\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Взаємодія із активними металами з утворенням середніх солей і водню	$2\text{NaHSO}_4 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$
Термічний розклад з утворенням середніх солей	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
Основні соли	
Взаємодія з кислотами з утворенням середніх солей	$\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Взаємодія з кислотними оксидами з утворенням середніх солей	$2\text{Mg}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
Термічний розклад	$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$

## ТЕМА 3 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

### 3.1 Будова атома

#### 3.1.1 Уявлення про складність структури атома

**Атом** (від грец. «*άτομος*» – «неподільний») – найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає всі його хімічні властивості.

До кінця XIX ст. у хімії панувало уявлення про неподільний атом. Завдяки дослідженням низки вчених було встановлено, що атом подільний і є складною системою: відкриття катодних променів (В. Крукс, Дж. Дж. Томсон, 1879), радіоактивності (А. Бекерель, 1896), протона (Е. Резерфорд, 1919), нейтрона (Д. Чедвік, 1932).

Ці відкриття дали змогу запропонувати сучасну модель атома, основні положення якої такі:

- атоми елементів складаються з позитивно зарядженого ядра і електронів, що рухаються навколо нього;
- ядро займає дуже малий об'єм атома;
- маса атома зосереджена в його ядрі;
- ядро складається з протонів і нейтронів;
- кількість протонів у ядрі дорівнює порядковому номеру елемента;
- кількість електронів, що рухаються навколо ядра, дорівнює кількості протонів у ядрі.

Носієм позитивного заряду ядра є протони. Протони і нейтрони – ядерні частинки – називаються нуклонами (від лат. «*nucleos*» – «ядро»).

**Ядро** складає фундаментальну основу атома і визначає індивідуальність елементів.

**Протон** (p) – це позитивно заряджена частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси (а. о. м.), а заряд умовно дорівнює +1.

**Нейтрон** (n) – це електронейтральна частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси.

**Електрон** ( $e^-$ ) – це негативно заряджена частинка, маса якої дорівнює 0,000 54 а. о. м., а заряд умовно дорівнює –1.

Кількість протонів у ядрі визначає величину позитивного заряду ядра. Йому відповідає порядковий номер елемента Z. Масове число A відповідає сумарній кількості протонів і нейтронів і визначає наближену величину маси атома. Кількість нейтронів у ядрі визначається за формулою

$$N = A - Z.$$

Ядра всіх атомів цього елемента мають одну й ту саму кількість протонів (Z), але вміст нейтронів, а відповідно, й масове число (A) у них можуть відрізнятися. Наприклад:  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$ ,  ${}^{18}_8\text{O}$ .

Елементи, в ядрах атомів яких міститься різна кількість нейтронів, але однакова кількість протонів, називаються ізотопами. З їхнім відкриттям по-новому було сформульовано поняття хімічного елемента як *виду атомів, що мають однаковий заряд ядра*.

Маса ядра завжди менша, ніж арифметична сума мас протонів і нейтронів, що входять до його складу. Різниця між ними називається *дефектом маси*. Дефект маси відповідає енергії ядра, яка виділяється під час його утворення з окремих протонів і нейтронів, і може бути вирахована за рівнянням відповідного закону Ейнштейна.

Середня енергія зв'язку на один нуклон у мільйони разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі. Тому під час хімічних перетворень речовин атомні ядра не змінюються.

У наш час відомо близько 300 стійких і 1 500 нестійких радіоактивних ядер. Радіоактивність буває природною, яка спостерігається за звичайних умов, і штучною, коли радіоактивні перетворення відбуваються внаслідок

зовнішнього впливу, наприклад, бомбардування ядер атомів стабільних ізотопів протонами, нейтронами, іншими частинками або ядрами атомів хімічних елементів. За фізичною суттю вони не відрізняються одна від одної, механізм радіоактивних перетворень у них однаковий. Вперше природна радіоактивність була відкрита у 1896 р. А. Беккерелем для урану і його сполук. Штучну радіоактивність уперше спостерігали в 1934 р. французькі фізики Фредерік та Ірен Жоліо-Кюрі. Найпоширенішими серед радіоактивних перетворень є альфа-розпад, бета-розпад і спонтанний поділ ядер атомів.

Альфа-розпад – це перетворення нестійкого ізотопу на інший хімічний елемент, що супроводжується випромінюванням альфа-частинки (ядра атома гелію  ${}^4_2\text{He}$ ). Під час альфа-розпаду заряд ядра атома  $Z$  зменшується на дві одиниці, а масове число  $A$  – на чотири. Енергія, що виділяється внаслідок альфа-розпаду, розподіляється між альфа-частинкою та ядром атома елемента, що утворюється.

Бета-розпад – це утворення нового хімічного елемента внаслідок перетворення нуклонів усередині ядра атома, наприклад, нейтрона на протон або протона на нейтрон. Існує два різновиди бета-розпаду:

1)  $\beta^-$  – розпад, який супроводжується випромінюванням електрона (маса електрона в 1 836 разів менша маси протона) й утворенням ядра атома з кількістю протонів  $Z$  на одиницю більшою;

2)  $\beta^+$  – розпад, унаслідок якого випромінюється позитрон й утворюється ядро з кількістю протонів  $Z$  на одиницю меншим.

Гамма-випромінювання – електромагнітне випромінювання найвищої енергії. Одним із процесів утворення гамма-квантів є випромінювання радіоактивним ядром, яке було утворене в збудженому стані. Гамма-квант випромінюється під час переходу ядра зі збудженого стану в основний. При цьому не змінюються ні атомний номер, ні масове число ядра.

Це електромагнітне випромінювання має дуже велику проникну здатність і створює велику іонізуючу, хімічну і біологічну дію.

У 1911 р. Е. Резерфорд запропонував ядерну модель будови атома, згідно з якою в центрі атома знаходиться позитивно заряджене ядро, навколо якого рухаються електрони, кількість яких дорівнює позитивному заряду ядра, тобто порядковому номеру елемента. Сумарний негативний заряд електронів ( $-Z$ ) дорівнює позитивному заряду ядра ( $+Z$ ), тому атом загалом електронейтральний. Якщо вважати ядерну модель будови атома за істину, то електрон під час обертання навколо ядра повинен безперервно випромінювати енергію і, насамкінець, впасти на ядро, внаслідок чого атом припинив би своє існування. Однак атом, як відомо, є стійкою системою. Крім того, спектр випромінювання електрона має бути суцільним, а він насправді лінійчатий.

Усунув слабкі сторони гіпотези Резерфорда, Н. Бор, запропонував теорію, що об'єднала ядерну модель будови атома з квантовою теорією світла, висунутою М. Планком. Н. Бор дійшов висновку, що енергія електронів в атомі змінюється стрибкоподібно.

Основні положення своєї теорії Н. Бор сформулював трьома постулатами:

- електрони можуть обертатися навколо ядра не будь-якими, а тільки деякими певними (стаціонарними) коловими орбітами;
- електрон, що обертається на стаціонарній орбіті, не випромінює електромагнітної енергії;
- випромінювання (поглинання) енергії відбувається під час стрибкоподібного переходу електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

### 3.1.2 Корпускулярно-хвильова двоїстість електрона

Будова електронної оболонки атома визначається різним запасом енергії окремих електронів у атомі. Сучасні квантово-механічні уявлення щодо будови електронної оболонки атома виходять з того, що рух електрона в атомі навколо ядра не можна описати певною траєкторією. Розглядати можна лише деякий об'єм простору, в якому перебуває електрон. Оскільки для електрона характерним є корпускулярно-хвильовий дуалізм (здатність водночас проявляти властивості часточки та хвилі), то для пояснення будови електронної оболонки необхідно було врахувати його рух навколо ядра і як частинки, і як хвилі.

У 1924 р. француз Луї де Бройль висловив ідею про те, що матерія має як хвильові, так і корпускулярні властивості. Згідно з рівняннями де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

де  $m$  і  $v$  – відповідно маси і швидкості руху матеріальної частинки;  $\lambda$  – довжина хвилі, електрон одночасно є частинкою і поводить себе як хвиля.

Хвильові властивості електронів були виявлені під час пропускання пучка електронів крізь дифракційні ґратки. При цьому спостерігалось явище дифракції, аналогічне дифракції рентгенівського проміння. З іншого боку, емісія електронів з поверхні металу під дією струму або температури свідчить про те, що електрон – частинка. Випромінювання складається з мікрочастинок – фотонів, що переносять кванти енергії. Нове уявлення про електрон примусило відмовитись від прийнятої раніше моделі атома, в якій електрон рухається визначеними траєкторіями, що відповідають плоским (круговим і еліптичним) орбітам. Електрон може знаходитись в будь-якій точці простору, що оточує ядро, але ймовірність його перебування в ньому (у тій чи іншій його частині) неоднакова.

Німецький фізик В. Гейзенберг запропонував принцип невизначеності, згідно з яким не можна одночасно встановити точне місце знаходження електрона в просторі, а також його швидкість або імпульс ( $p = mv$ ).

Стан електрона в атомі можна передати за допомогою наочного поняття «хмара» з тією чи іншою густиною в різних точках навколо ядра. Вважається, що електрон займає орбіталь (а не орбіту). Орбіталі – це математичні функції,

що описують рух електрона в атомі. З їхньою допомогою можна визначити форму поверхні, що обмежує частину простору, де ймовірність перебування цього електрона (електронна густина) становить 95 %.

Одержане Е. Шредінгером рівняння, що описувало рух електрона довкола ядра з урахуванням корпускулярно-хвильового дуалізму, вказувало на те, що електрон може перебувати в будь-якій частині навколоядерного простору, проте ймовірність його перебування у різних частинах цього простору неоднакова. Простір навколо ядра, в якому ймовірність перебування електрона достатньо велика, прийнято називати *орбіталлю*.

Із рівняння Шредінгера випливало, що стан електрона в атомі визначається чотирма параметрами – квантовими числами. (Квантові числа з погляду математики є коренями рівняння Шредінгера, тобто це рівняння мало розв'язки лише за певних значень цих чисел – за аналогією з коренями квадратного рівняння у математиці.)

Квантова механіка не визнає поняття про траєкторію руху електрона (орбіту) і впроваджує поняття про електронний розподіл з певною хвильовою функцією, яку прийнято називати атомною орбіталлю (АО). Кожний електрон займає лише свою орбіталь.

### 3.1.3 Характеристика атомних орбіталей за допомогою квантових чисел

Основними характеристиками, що визначають рух електрона в атомі, є енергія та просторові особливості відповідної орбіталі. Їх визначають за допомогою квантових чисел.

Стан електрона в атомі характеризується значеннями **чотирьох квантових чисел**:

**1. Головне квантове число  $n$**  визначає енергію електрона в атомі та його відстань від ядра. Воно набуває значень цілих чисел від 1 до  $\infty$ . Чим менше  $n$ , тим більша енергія взаємодії електрона з ядром (тим ближче до ядра знаходиться електрон). Електрони з однаковим значенням  $n$  утворюють енергетичний рівень. Кількість рівнів, на яких перебувають електрони, збігається з номером періоду, у якому знаходиться елемент у періодичній системі. Номера цих рівнів позначають цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 (або – літерами K, L, M, N, O, P, Q).

**2. Орбітальне (побічне) квантове число  $l$**  визначає форму орбіталі і характеризує енергію електрона на підрівні. Воно може набувати значення тільки цілих чисел від 0 до  $(n - 1)$ , де  $n$  – головне квантове число:

$$l = 0, 1, 2, 3... (n - 1).$$

Окрім числових, орбітальне квантове число  $l$  має і літерні позначення:

Числове позначення орбітального квантового числа ( $l$ )	0	1	2	3	4
Літерне позначення	s	p	d	f	g

Електрони з однаковим значенням  $l$  утворюють підрівень. Підрівні позначаються літерами s, p, d, f тощо.

Так, на першому енергетичному рівні ( $n = 1$ ) є один підрівень (s), на другому енергетичному рівні ( $n = 2$ ) можливі тільки два підрівні (s і p), для яких  $l = 0$  (s-підрівень),  $l = 1$  (p-підрівень), на третьому ( $n = 3$ ) – три підрівні (s, p і d) тощо. Кількість енергетичних підрівнів дорівнює номеру цього енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа  $n$ .

Підрівні відрізняються один від одного енергією зв'язку електрона з ядром.

Орбіталі одного підрівня мають однакову енергію й форму: s-орбіталь має сферичну форму, p-орбіталь має форму гантелі (вісімки), а d- і f-орбіталі мають більш складні форми.

Позначення орбіталі містить номер енергетичного рівня й літеру, що відповідає цьому підрівню: 1s-орбіталь, 3d-орбіталь.

Таким чином, енергія електрона в атомі залежить не тільки від значення головного квантового числа  $n$ , але й від значення орбітального числа  $l$ . А це означає, що енергія електрона в атомі визначається сумою значень головного і орбітального квантових чисел ( $n + l$ ).

**3. Магнітне квантове число  $m_l$**  визначає орієнтацію електронної орбіталі в просторі на заданому енергетичному підрівні та може у межах певного підрівня набувати значення цілих чисел від  $-l$  до  $+l$ , зокрема значення нуль ( $-l \dots 0 \dots +l$ ). Певному значенню  $l$  відповідає  $(2l + 1)$  магнітних квантових чисел. Так, якщо  $l = 0$  (це s-орбіталь), то можливе тільки  $m_l = 0$ .

Це означає, що s-орбіталь має однакову орієнтацію відносно трьох осей координат (рис. 3.1, а). Якщо  $l = 1$  (p-орбіталь), то  $m_l$  може набувати трьох значень:  $-1, 0, +1$ .

Це означає, що можуть існувати три p-орбіталі ( $p_x, p_y, p_z$ ) з орієнтацією за координатними осями  $x, y, z$  (рис. 3.1, б). Якщо  $l = 2$  (d-орбіталь),  $m_l$  може набувати п'яти значень:  $-2, -1, 0, +1, +2$ . Це означає, що може існувати п'ять d-орбіталей тощо.

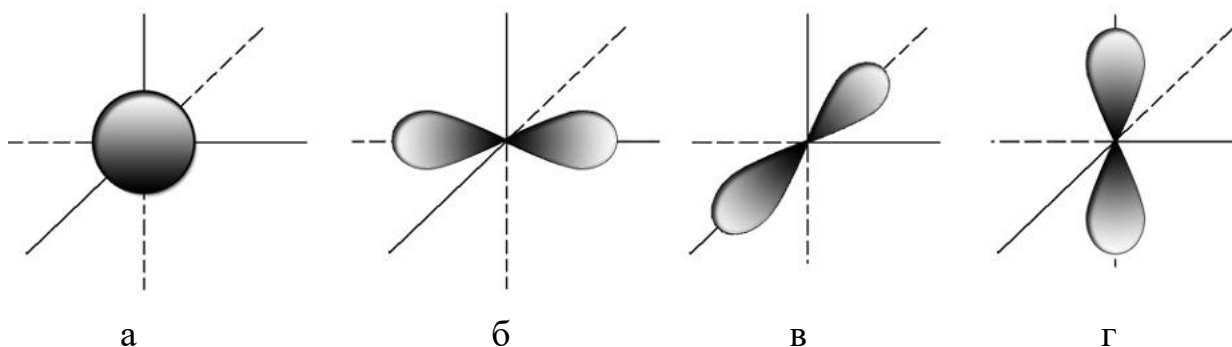


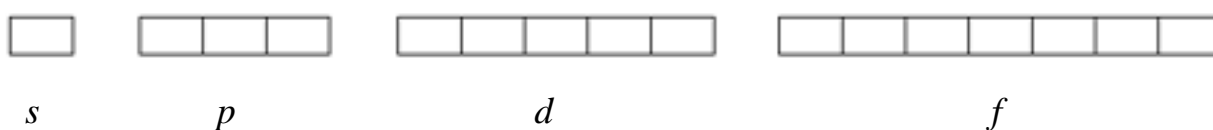
Рисунок 3.1 – Зображення атомних орбіталей:  
а – s-орбіталь; б –  $p_x$ -орбіталь; в –  $p_y$ -орбіталь; г –  $p_z$ -орбіталь

Магнітне квантове число визначає кількість орбіталей на підрівні, що дорівнює кількості значень  $m_l$  (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Співвідношення чисел

Орбітальне квантове число ( $l$ )	Магнітне квантове число ( $m_l$ )	Число орбіталей з даним значенням ( $2l + 1$ )
0 (s)	0	1
1 (p)	-1, 0, +1	3
2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	5
3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Атомні орбіталі зображують у вигляді енергетичних комірок, кількість яких на цьому підрівні визначається кількістю значень магнітного квантового числа  $m_l = 2l + 1$ :



**4. Спінове квантове число  $m_s$** , може набувати тільки двох значень  $+1/2$  і  $-1/2$ . Вони відповідають двом можливим і протилежним один одному напрямкам власного магнітного моменту електрона, що називають спіном (від англ. «spin» – «веретено»). Для позначення електронів із різними спінами використовують символи:  $\uparrow$  і  $\downarrow$ .

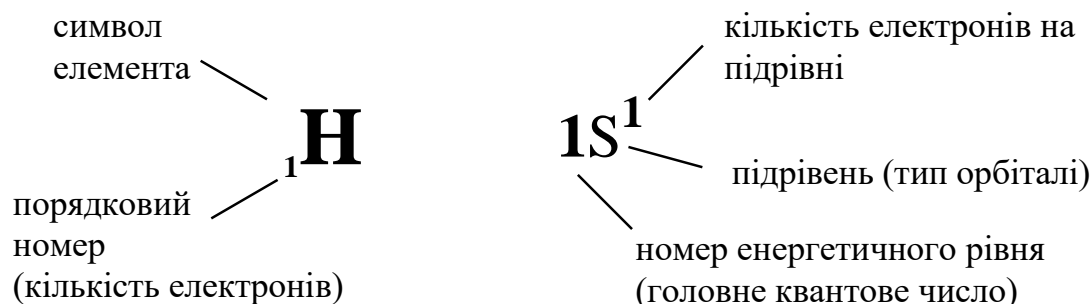
Отже, стан електрона в атомі визначається значеннями всіх чотирьох квантових чисел, які характеризують енергію електрона, його спін, форму електронної хмари та її орієнтацію у просторі.

### 3.1.4 Електронні формули. Багатоелектронні атоми

Будову електронних оболонок атомів записують за допомогою електронних формул.

**Електронна формула** – це форма запису електронної будови атома елемента з розподілом електронів за рівнями і підрівнями.

Напишемо електронну будову атома водню, при цьому скористаємося такою формою запису:



Електрони в атомі розподіляються за енергетичними рівнями і підрівнями відповідно до наведених нижче правил.

**Принцип Паулі:** в атомі не може бути навіть двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел. Наслідком цього правила є те, що на одній орбіталі може перебувати не більше двох електронів, що мають протилежні спіни:

–  $\boxed{\uparrow}$  – неспарений електрон;

–  $\boxed{\uparrow\downarrow}$  – спарені електрони (з антипаралельними, або протилежно спрямованими спінами).

Використовуючи принцип Паулі, можна розрахувати максимальну кількість електронів на енергетичному рівні й підрівні (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Дані для розрахування максимальної кількості електронів

Підрівень	Кількість орбіталей	Максимальна кількість електронів
<i>S</i>	1	2
<i>P</i>	3	6
<i>D</i>	5	10
<i>F</i>	7	14

Максимальну кількість електронів  $N$  на енергетичному рівні обчислюють за формулою  $N = 2n^2$ , де  $n$  – головне квантове число.

**Правило Хунда:** *стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів у межах енергетичного підрівня, за якого абсолютне значення сумарного спіну є максимальним.*

Наприклад: на  $2p$ -підрівні потрібно розмістити три електрона ( $2p^3$ ):

–  $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$  – сумарний спін дорівнює  $3/2$ , відповідає правилу Хунда;

–  $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\phantom{\uparrow}}$  – сумарний спін дорівнює  $1/2$ , не відповідає правилу Хунда.

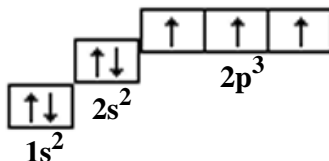
Стабільному стану електрона в атомі відповідає мінімальне значення його енергії. Будь-який інший його стан є збудженим, нестабільним, з якого електрон самовільно переходить у стан із більш низьким рівнем енергії. Тому послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів визначається правилом найменшого запасу енергії:

**1. Перше правило Клечковського** (або правило найменшого запасу енергії): *заповнення електронами енергетичних підрівнів відбувається за зростанням їхньої енергії, яка характеризується сумою головного та побічного квантового числа ( $n + l$ ).*

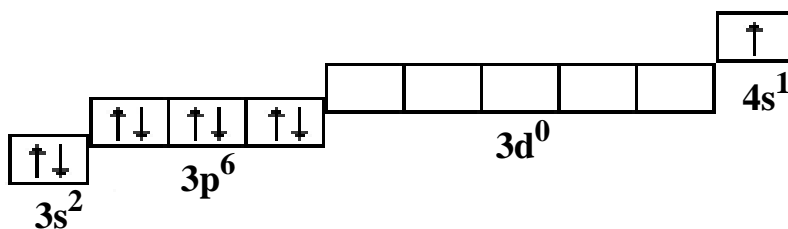
**2. Друге правило Клечковського:** *якщо сума  $n + l$  двох різних орбіталей однакова, то першою заповнюється орбіталь, у якій  $n$  менше.*

Для того, щоб написати електронну формулу атома, необхідно знати його порядковий номер у таблиці Менделєєва (він відповідає кількості електронів).

Напишемо електронну формулу атома азоту (порядковий номер сім, період – другий). В атомі азоту 7 електронів знаходяться на двох енергетичних рівнях. Ми вже знаємо, що на 1-му рівні є тільки один підрівень –  $s$ , і на ньому можуть знаходитися максимально два електрони:  $1s^2$ . На 2 рівні є два підрівні –  $s$  і  $p$ :  $2s2p$ . На другому енергетичному рівні нам треба розмістити  $7 - 2 = 5$  електронів:  $2s^22p^3$ . Електронну будову атома Нітрогену можна записати за допомогою такої формули:  ${}_7\text{N} : 1s^22s^22p^3$  (три електрони на  $2p$ -підрівні розміщуємо так, щоб сумарний спін був максимальним):

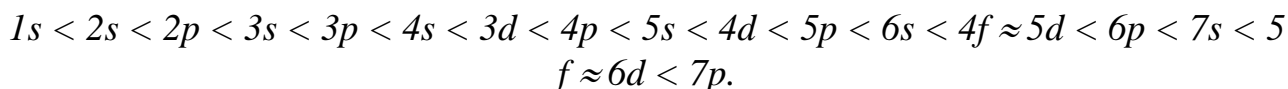


Складніше заповнюються електронні оболонки атомів елементів четвертого періоду – в них є по чотири енергетичних рівні. Напишемо електронну формулу і схему електронної структури атома калію:  ${}_{19}\text{K} : 1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$ :



На третьому енергетичному рівні є три підрівні:  $s$ ,  $p$  і  $d$ , але після заповнення  $3p$ -орбіталі заповнюватися буде не  $3d$ , а  $4s$ -орбіталь. Це відбувається відповідно до першого правила Клечковського. Для  $3d$ -підрівня  $n = 3$ ,  $l = 2$  сума  $(n + l) = 5$ , а для  $4s$ -підрівня  $n = 4$ ,  $l = 0$  сума  $(n + l) = 4$ . Отже, енергія  $4s$ -підрівня менша, ніж енергія  $3d$ -підрівня, тому  $4s$ -підрівень повинен заповнюватися раніше.

З урахуванням правил Клечковського, послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів у багатоелектронних атомах відбувається за такою схемою:



Для кожного атома можлива різна кількість електронних станів, що відрізняються за своєю енергією (основний та збуджені стани).

Хімічні елементи за характером заповнення електронних шарів атомів поділяють на  $s$ -елементи (заповнюється  $s$ -підрівень зовнішнього шару),  $p$ -елементи (заповнюється  $p$ -підрівень зовнішнього шару),  $d$ -елементи (заповнюється  $d$ -підрівень передостаннього електронного шару) і  $f$ -елементи

(відбувається заповнення f-підрівнів третього ззовні енергетичного рівня) – так звані електронні сімейства.

## 3.2 Вплив електронної будови атомів на властивості елементів

### 3.2.1 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів

Кількісною характеристикою, яка визначає хімічну природу елемента є його порядковий номер  $Z$ , який дорівнює кількості протонів у ядрі (заряду ядра), а не маса атома, як передбачав Менделєєв.

**Періодичний закон** за Д. І. Менделєєвим: «Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних мас елементів».

Сучасне формулювання періодичного закону: «Властивості елементів, а також форми і властивості сполук елементів перебувають в періодичній залежності від зарядів ядер їхніх атомів».

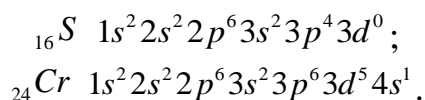
Графічне зображення періодичного закону – періодична система елементів Д. І. Менделєєва. Періодична система складається з 7-ми періодів (є малі та великі) та 8-ми груп (головні та побічні).

**Період** – це горизонтальний ряд, в якому містяться елементи, атоми яких мають однакову кількість енергетичних рівнів. Елементи розміщені за зростанням їхнього заряду ядра (порядкових номерів). Періоди поділяються на малі (I, II, III) та великі (IV, V, VI, VII). Малий період складається з одного ряду, а великий – з двох (парного та непарного).

У першому періоді два елементи, у другому і третьому – по 8 елементів. У елементів другого періоду заповнюється шар з ( $n = 2$ ): спочатку 2s-орбіталь, а потім послідовно три 2p-орбіталі. У елементів третього періоду заповнюється шар з ( $n = 3$ ), який складається із 3s-, 3p- і 3d-орбіталей. На відміну від другого періоду в третьому періоді на зовнішньому шарі вільними залишаються 3d-орбіталі. Великі періоди четвертий і п'ятий складаються із 18-ти елементів. У атомів елементів четвертого періоду починає заповнюватись 4s-орбіталь, а не 3d-орбіталь. Але в разі подальшого зростання ефективного заряду ядра, у наступного після кальцію елемента скандію стан 3d стає енергетично більш вигідним, ніж 4p. Так поступово заповнюються 10d-орбіталей у так званих перехідних елементах. Коли 10d-орбіталі заповнились, заповнюється і зовнішній 4p шар – 6 елементів. Отже, бачимо, що у великому періоді між s- і p-орбіталями «вклинюються» d-орбіталі. Аналогічно четвертому періоду заповнюється і п'ятий. Шостий період містить 32 елементи і теж починається із заповнення 6s-орбіталей. Потім заповнюється передостанній шар 5d у лантана. Потім, завдяки знову ж таки збільшенню ефективного заряду ядра у всіх наступних за ним 14-ти елементів, заповнюється 4f-орбіталі (це другий ззовні шар). Потім до Hg дозаповнюється 5d-шар і завершується 6p-шар. Аналогічно заповнюється сьомий період – неповний. Отже, в міру зростання заряду ядра відбувається закономірне періодичне повторювання властивостей елементів.

Купрум, аурум і аргентум, не дивлячись на те, що це d-елементи, належать до головної підгрупи I групи. Це тому, що на зовнішньому шарі є тільки 1 електрон, а другий із 4s-електронів «провалився» у 3d-, 4d- і 5d-підшари відповідно для Cu, Ag, Au.

**Група** – це вертикальний стовпчик, що містить елементи, будова атома і властивості яких подібні. Кожна група поділяється на головну (A) та побічну (B) підгрупу, елементи яких відрізняються між собою за будовою зовнішнього енергетичного рівня та властивостями. Номер групи показує кількість валентних електронів, а отже, максимальну валентність елемента (є винятки). Для елементів головних підгруп характерне заповнення s-підрівня (s-елементи) або p-підрівня (p-елементи) зовнішнього енергетичного рівня. Для елементів побічних підгруп відбувається заповнення d-підрівня передостаннього рівня (d-елементи), у лантаноїдів та актиноїдів заповнюються відповідно 4f- і 5f-підрівні (f-елементи). У елементів головних підгруп валентні електрони розташовані на зовнішньому енергетичному рівні, у елементів побічних підгруп – на зовнішньому (останньому) рівні та на підрівні передостаннього рівня. Наприклад:



Наведені елементи мають однакову кількість валентних електронів, належать до однієї групи, але різних підгруп і принципово відрізняються за своїми властивостями (S – неметал, Cr – метал).

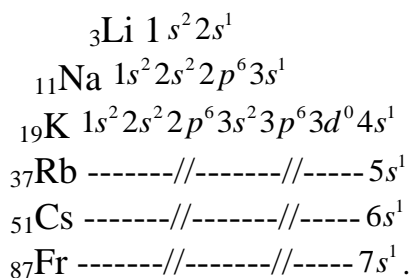
### 3.2.2 Періодична зміна властивостей хімічних елементів

Хімічна природа елемента зумовлена здатністю його атома втрачати або приймати електрони. Ті з них, які легко віддають електрони, називаються металами, а які приймають – неметалами. Атоми металів, віддаючи електрони, перетворюються на позитивно зарядженні іони ( $Me^{n+}$ ), тобто окиснюються, проявляючи, зі свого боку, сильні відновні властивості:  $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$ .

Атоми неметалів, навпаки, є сильними окисниками (приєднують електрони).

*Зміна властивостей по групах.* Найбільше значення для хімічної характеристики елемента має будова зовнішнього енергетичного рівня, тому що електрони саме цього рівня мають максимальний запас енергії і беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. В одній і тій же групі знаходяться елементи, атоми яких за однакової кількості зовнішніх (валентних) електронів відрізняються кількістю електронних рівнів.

Зовнішній енергетичний рівень елементів першої групи головної підгрупи має такий вигляд:



Загальну формулу зовнішнього енергетичного рівня можна записати так:  $ns^1$ , де  $n$  – номер періоду, що дорівнює значенню головного квантового числа.

Для елементів I–VIII груп головних підгруп (A) загальні формули зовнішнього енергетичного рівня матимуть такий вигляд:

- I-A гр. –  $ns^1$ ;
- II-A гр. –  $ns^2$ ;
- III-A гр. –  $ns^2 np^1$ ;
- IV-A гр. –  $ns^2 np^2$ ;
- V-A гр. –  $ns^2 np^3$ ;
- VI-A гр. –  $ns^2 np^4$ ;
- VII-A гр. –  $ns^2 np^5$ ;
- VIII-A гр. –  $ns^2 np^6$ .

Відстань електронів зовнішнього енергетичного рівня від ядра зростає зі зростанням порядкового номера елемента (зверху вниз), його зв'язок із позитивним ядром стає слабкішим, здатність атома віддавати електрони (тобто здатність атома проявляти металеві властивості) посилюється.

*Зміна властивостей за періодами.* В одному періоді містяться елементи, атоми яких мають однакову кількість електронних рівнів, а кількість зовнішніх електронів зростає зліва-направо і одночасно зростає заряд ядра. Чим менше електронів, тим слабше вони зв'язані з ядром і краще проявляють відновні властивості. Тобто, в періодах «зліва – направо» металеві властивості зменшуються, а окислювальні – зростають.

Кількісно здатність атомів приєднувати або віддавати електрони характеризуються такими показниками як радіус атома  $r_A$  (нм), енергія іонізації  $I$  (кДж/моль), електронегативність.

*Радіус атома ( $r_A$ )* – це відстань від ядра атома до зовнішнього енергетичного рівня.

За групою зверху вниз радіус атома збільшується, тому що зростає кількість енергетичних рівнів. Чим більший радіус атома, тим слабше утримуються зовнішні електрони і краще виражені відновні (металеві) властивості, і навпаки. Найбільші радіуси мають атоми лужних металів, які є найсильнішими відновниками. Далі в межах кожного періоду радіуси зменшуються. Радіуси атомів галогенів найменші.

Отже, в групі зверху вниз металеві властивості зростають. Серед хімічних елементів I групи найактивнішим металом є францій. Неметалічні властивості в групі (A) «зверху – вниз» спадають. Якщо розглянути елементи VII групи, то можна зробити висновок, що найактивнішим неметалом є фтор.

*Енергія іонізації (I)* – це енергія, яку необхідно витратити для того, щоб відірвати електрон від незбудженого атома з перетворенням останнього на позитивно заряджений іон. Енергія іонізації виражається у кДж/моль або еВ/атом. В останньому випадку вона дорівнює потенціалу іонізації (виражається у вольтах). Це кількісна характеристика міри «металічності» елемента: чим менше значення енергії іонізації, тим активніший метал. У групі (A) зверху вниз енергія іонізації спадає, металічні властивості зростають.

*Спорідненість до електрона.* Спорідненістю до електрона (СЕ) називається енергетичний ефект процесу приєднання електрона до нейтрального атома із перетворенням його на негативний іон. Найбільшу СЕ мають елементи VII групи. Найменшу СЕ мають атоми із завершеною 2s-конфігурацією (Be, Mg, Zn) 2s<sup>6</sup>p (Ne, Ar, Kr).

*Електронегативність* – це величина, яка показує здатність атома притягувати до себе електрони. Вона є мірою «неметалічності» елемента: чим більше значення електронегативності, тим сильніший неметал. Мірою електронегативності є арифметична сума енергії іонізації і спорідненості до електрона. Найбільш відома шкала електронегативності – шкала Полінга. За його шкалою електронегативність фтору дорівнює 4,0 і є найбільшою. Найменшим значенням електронегативності характеризуються s-елементи I групи, а найбільшими – p-елементи 7 групи: (F – 4; O – 3,5; Cl – 3,25; Br – 2,8 тощо).

#### *Закономірності періодичної системи*

У групах (головних підгрупах) «зверху – вниз» позитивний заряд ядра зростає, кількість валентних електронів стала, кількість енергетичних рівнів збільшується, радіус атома зростає, енергія іонізації спадає, металічні властивості зростають, електронегативність спадає, неметалічні властивості спадають.

У періодах «зліва – направо» позитивний заряд ядра зростає, кількість валентних електронів зростає, кількість енергетичних рівнів стала, радіус атома зменшується, енергія іонізації зростає, металічні властивості спадають, електронегативність зростає, неметалічні властивості зростають.

Отже, причиною періодичного повторення властивостей елементів зі збільшенням порядкового номера є періодичне повторення електронної конфігурації зовнішнього енергетичного рівня атомів цих елементів. У цьому полягає фізичний зміст періодичного закону.

## ТЕМА 4 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Усі прості і складні речовини утворюються за рахунок виникнення між атомами, що входять до їх складу, міцних зв'язків, які називають хімічними. Під хімічним зв'язком необхідно розуміти силу, яка діє між атомами і забезпечує сполучення їх у молекулу або кристал. Хімічний зв'язок виникає внаслідок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер атомів і негативно заряджених електронів, що приводить до зменшення енергії системи. З погляду енергетики, найбільш стійкими є атоми з завершеним зовнішнім шаром, тому атоми з незаповненим верхнім рівнем прагнуть завершити його: під час утворення молекул у процесі хімічних реакцій атоми прагнуть створити стійку зовнішню оболонку з восьми електронів.

Основні параметри хімічного зв'язку: енергія, довжина, кут між зв'язками та полярність. Залежно від природи зв'язаних атомів розрізняють: ковалентний, іонний, водневий та металічний зв'язки.

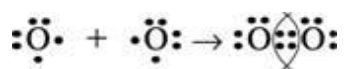
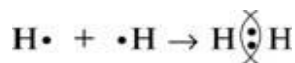
### 4.1 Ковалентний зв'язок

#### 4.1.1 Механізм утворення і властивості ковалентного зв'язку.

##### Гібридизація атомних орбіталей

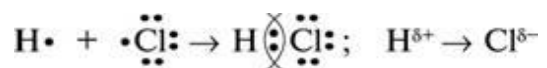
**Ковалентний зв'язок** – зв'язок, який здійснюється за допомогою спільних електронних пар. В утворенні хімічного зв'язку беруть участь тільки зовнішні неспарені електрони, кількість яких визначає валентність елемента. *Валентність* – це особливість атома одного елемента приєднувати до себе визначену кількість атомів іншого, або здатність його до утворення хімічних зв'язків. Вона визначається кількістю неспарених електронів, які містяться в атомі (s-p – зовнішніх, d-f – передостанніх).

Ковалентний зв'язок може виникати між однаковими атомами неметалів, наприклад, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, і такий зв'язок називається *ковалентним неполярним* (спільна електронна пара симетрична відносно атомів):



Ковалентний зв'язок може виникати між атомами різних неметалів, наприклад, HCl, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, і такий зв'язок називається *ковалентним полярним*.

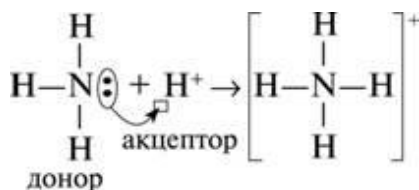
Полярність зв'язку виникає внаслідок зміщення спільної електронної пари у бік більш електронегативного елемента:



При цьому на атомі більш електронегативного елемента виникає частковий негативний заряд  $\delta^-$ , а на атомі менш електронегативного елемента виникає частковий позитивний заряд  $\delta^+$ . Молекула перетворюється на диполь.

*Диполь* – це система з двох зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком.

Різновидом ковалентного полярного зв'язку є зв'язок, утворений за *донорно-акцепторним механізмом*. Донорно-акцепторним механізмом називається механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок неподільної пари електронів одного атома (донора) і вільної орбіталі іншого (акцептора). Такий зв'язок є, наприклад, в іонах амонію  $\text{NH}_4^+$ :



Таким чином, утворення хімічного зв'язку, який здійснюється за рахунок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер і негативно заряджених електронів можливе, якщо:

- під час зближення атомів повна енергія системи зменшується;
- електрон знаходиться строго між ядрами атомів, які взаємодіють;
- спіни електронів, що утворюють спільну електронну пару, є антипаралельними.

### Найважливіші характеристики ковалентного зв'язку

**Насиченість.** Насиченість ковалентного зв'язку зумовлена тим, що в хімічних взаємодіях беруть участь електрони тільки зовнішніх енергетичних рівнів, точніше обмежена кількість електронів.

**Спрямованість.** Електронні хмари атомів мають визначену просторову орієнтацію і область перекривання електронних хмар знаходиться в певному напрямку відносно взаємодіючих атомів.

**Полярність зв'язку.** Якщо поєднуються атоми одного і того ж елемента ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$ ...), то кожне ядро атома з однаковою силою притягує пару електронів. Такий зв'язок називається **неполярно ковалентний** (гомеополярний). Якщо взаємодіючі атоми характеризуються різною електронегативністю, то спільна пара електронів зміщується до ядра із більшою електронегативністю атома ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ). Такий зв'язок називається **полярним**.

**Міцність ковалентного зв'язку.** Мірою міцності зв'язку є енергія його розриву. Міцність пов'язана зі ступенем перекривання електронних орбіталей. Ковалентний зв'язок – найміцніший з усіх. Порядок міцності його видів:

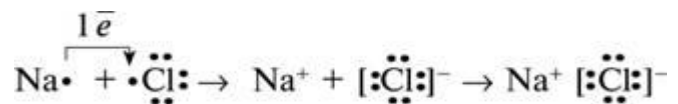
$$\sigma > \pi > \delta \sim (200 \div 1\,000 \text{ кДж/моль}).$$

**Кратність ковалентного зв'язку.** Два атоми можуть бути пов'язані одною або двома, або більшою кількістю пар електронів. Ковалентний зв'язок є одинарним (H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>), подвійним (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), потрійним (N<sub>2</sub>).

#### 4.2 Іонний зв'язок. Водневий зв'язок

**Іонний зв'язок** – хімічний зв'язок, зумовлений електростатичним притяганням різнойменно заряджених іонів, на які перетворюються атоми внаслідок віддавання або приєднання електронів.

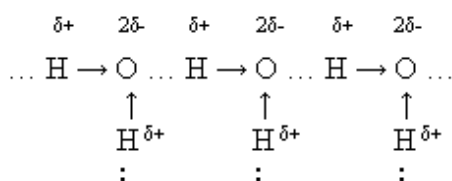
Іонний зв'язок утворюється між атомами таких елементів, які значно відрізняються за своєю електронегативністю. Це типові метали (Na, K, Ca) і типові неметали (Cl, F, O):



Для іонного зв'язку характерна поляризація, тобто такий взаємовплив іонів один на одного, коли їхні електронні оболонки деформуються і довжина іонного зв'язку зменшується. Чим більший заряд іона і менший його радіус, тим більшу поляризаційну здатність має іон. На відміну від ковалентного зв'язку іонний зв'язок не має спрямованості. Він «насичений».

Варто зазначити, що сполук, у яких існує тільки іонний зв'язок, практично немає. Завжди між сусідніми атомами в кристалі виникають і ковалентні зв'язки.

**Водневий зв'язок** виникає між молекулами, до складу яких входить атом водню і атом сильно електронегативного елемента: фтор, кисень, азот, рідше – хлор, сірка. У такій молекулі спільна електронна пара сильно зміщена від атома водню до атома електронегативного елемента, а позитивний заряд водню сконцентрований в малому об'ємі. Протон однієї молекули взаємодіє з неподіленою електронною парою атома іншої молекули, усупільнюючи її. Результатом такої взаємодії є утворення зв'язку, що дістав назву водневого. На письмі водневий зв'язок позначається трьома крапками:



В утворення водневого зв'язку, крім електростатичного притягання між протоном та полярною групою, робить внесок і донорно-акцепторна взаємодія.

Для цього зв'язку характерні спрямованість у просторі і насичуваність. Водневий зв'язок набагато слабкіший ніж ковалентний зв'язок. Але саме він відповідає за асоціацію молекул. Наявністю водневих зв'язків пояснюється більш висока температура кипіння води порівняно з водневими сполуками підгрупи кисню:  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  (потрібно витратити додаткову енергію для руйнування водневих зв'язків).

Водневий зв'язок відіграє важливу роль під час асоціації молекул, у процесах розчинення, кристалізації, електrolітичної дисоціації тощо.

## ТЕМА 5 ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

### 5.1 Основні поняття термодинаміки

У процесі хімічної реакції відбувається зміна енергетичного стану системи. Наука, що вивчає перехід енергії з однієї форми в іншу, енергетичні ефекти, які супроводжують хімічні та фізичні процеси, можливість і напрямок перебігу того чи іншого процесу в заданих умовах називається *хімічною термодинамікою*.

#### *Основні поняття термодинаміки*

Хімічна система є окремим випадком термодинамічної системи.

*Системою* називають тіло чи групу тіл, які знаходяться у взаємодії і уявно відокремлені від зовнішнього середовища.

*Гомогенна система* – це така система, що має однакові по всьому об'єму термодинамічні властивості і не має поверхні поділу (складається з однієї фази).

*Гетерогенна система* має поверхню поділу (складається з декількох фаз). Термодинамічна система може бути *відкритою* (між системою і довкіллям можливий і масо- і теплообмін); *закритою* (можливий лише теплообмін); *ізолюваною* (не має можливості обміну речовинами чи енергією із зовнішнім середовищем і має постійний об'єм). Процеси, які проходять в такій системі, називають *адіабатними* (адіабатичними).

Стан системи визначається термодинамічними параметрами (P, T, V...) і називається *рівноважним*, якщо їхні значення однакові в усіх точках системи і не змінюються мимоволі в часі.

Будь-який процес – це зміна параметрів стану системи. Процеси, які проходять за постійного тиску, називають *ізобарними*, за постійного об'єму – *ізохорними*, а за постійної температури – *ізотермічними*:

- 1) ізобарний процес ( $P = \text{const}$ , тобто  $\Delta P = 0$ );
- 2) ізохорний процес ( $V = \text{const}$ , тобто  $\Delta V = 0$ );
- 3) ізотермічний процес ( $T = \text{const}$ , тобто  $\Delta T = 0$ );
- 4) адіабатичний процес ( $Q = \text{const}$ ).

Стан системи можна подати у вигляді рівняння стану, що зв'язує всі параметри системи:  $f(P, V, T) = 0$ . Конкретний вигляд рівняння відомий для

ідеальних газів – рівняння Клапейрона – Менделєєва. Для більшості реальних систем рівняння стану в явному вигляді невідоме, тому для термодинамічного опису системи використовують функції стану: внутрішню енергію ( $U$ ), ентальпію ( $H$ ), ентропію ( $S$ ), енергію Гіббса, або ізобарно-ізотермічний потенціал ( $G$ ), енергію Гельмгольца, або ізохорно-ізотермічний потенціал ( $F$ ).

Значення цих функцій залежить лише від стану системи, тобто тільки від початкового та кінцевого стану системи і не залежать від шляху перебігу, тобто

$$\Delta U = U_2 - U_1; \Delta H = H_2 - H_1; \Delta S = S_2 - S_1; \Delta G = G_2 - G_1; \Delta F = F_2 - F_1.$$

До того ж теплота ( $Q$ ) і робота ( $A$ ) не є функціями стану системи.

*Зворотний термодинамічний процес* – це процес, який допускає можливість повернення системи в початковий стан без будь-яких змін в зовнішньому середовищі. В іншому випадку процес є *незворотним*.

*Внутрішня енергія* – це термодинамічна функція стану системи, яка характеризує загальний запас енергії системи, тобто енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів в атомах, внутрішньоядерну енергію, тобто усі види енергії, окрім кінетичної і потенціальної енергії системи загалом. Абсолютну величину  $U$  поки що виміряти не вдалося, але завжди можна виміряти зміну  $\Delta U$ .

*Ентальпія* – термодинамічна функція стану системи, яка визначає її тепловміст:  $H = U + pV$ , де  $p$  – тиск,  $V$  – об'єм системи.

Різниця ентальпій під час переходу системи із одного стану в інший визначає тепловий ефект процесу ( $\Delta H$ ).

Процеси, під час яких виділяється тепло, називають *екзотермічними*, а в разі яких поглинається – *ендотермічними*. У термодинаміці прийнято вважати додатною теплоту, яка поглинається ( $\Delta H$ ) і від'ємною, яка виділяється системою ( $-\Delta H$ ).

*Теплота* – спосіб (форма) зміни внутрішньої енергії без виконання роботи.

*Робота*. Під величиною  $A$  розуміють роботу, що протидіє всім силам, які діють на систему (зовнішній тиск, електричне і магнітне поля, тощо).

*Енергія* – міра неупорядкованості і хаотичності системи, міра руху частинок.

**Перший закон термодинаміки:** в будь-якій ізольованій системі загальний запас енергії зберігається сталим ( $\Delta U = 0$ ).

Або в будь-якому процесі підведене до системи тепло витрачається на зміну внутрішньої енергії і виконання роботи цією системою проти дії зовнішніх сил:

$$Q = \Delta U + A.$$

Співвідношення між теплотою, зміною внутрішньої енергії і роботою встановлює перший закон термодинаміки, який виражає закон збереження енергії. Для ізобарно-ізотермічного процесу, коли на систему не діють жодні

інші сили, окрім постійного тиску, єдиним виглядом роботи є робота розширення:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V,$$

тоді перший закон термодинаміки можна записати у такому вигляді:

$$Q = \Delta U + p\Delta V, \text{ а} \\ \Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Для ізохорного процесу ( $V = \text{const}$ ):  $Q_v = \Delta U$ , тобто все підведене тепло витрачається тільки на зміну внутрішньої енергії.

Для ізобарного процесу ( $P = \text{const}$ ):  $Q_p = \Delta H$ .

Зміну ентальпії під час перебігу різних процесів визначають так само, як і зміну внутрішньої енергії, тільки визначення проводять за умови сталості тиску, зокрема, під час нагрівання речовини

$$\Delta U = Q_v = nC_v\Delta T \text{ і } \Delta H = Q_p = nC_p\Delta T,$$

де  $n$  – кількість моль речовини;

$C_v$  – мольна теплоємність речовини за умови сталості об'єму;

$C_p$  – мольна теплоємність речовини за умови сталості тиску.

## 5.2 Закон Гесса

**Закон Гесса.** Під час хімічних перетворень вивільнюється тільки частина енергії, яку мають речовини. Тепловий ефект реакції – це зміна енергії системи в процесі хімічної реакції під час ізобарно-ізотермічного процесу ( $Q_p = \Delta H$ ).

Для ізохорно-ізотермічного процесу тепловий ефект  $Q_v = \Delta U$ .

Теплові ефекти хімічних процесів вивчає *термохімія*. Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів різних реакцій, термохімічні розрахунки необхідно робити відносно 1-го моля речовини за стандартних умов. Тепловий ефект реакції, розрахований відносно одного моля сполуки за температури 298,15 К (25 °С) і тиску 101 325 Па (1 атм), називають стандартним тепловим ефектом  $\Delta H_{298}^0$ .

У термохімії процеси записують за допомогою **термохімічних рівнянь**, що на відміну від хімічних рівнянь доповнені вказівками про агрегатні стани речовин і даними про тепловий ефект реакції  $\Delta H$ . Величину теплового ефекту записують справа від рівняння зі знаком «мінус», якщо реакція екзотермічна ( $\Delta H < 0$ , а  $Q > 0$ ), і зі знаком «плюс» – якщо ендотермічна ( $\Delta H > 0$ , а  $Q < 0$ ).

Наприклад,



Стандартна теплота утворення  $\Delta H_{f,298}^0$  (f – formation) хімічної сполуки – це зміна ентальпії (тепловий ефект) у процесі утворення 1-го моля цієї сполуки за стандартних умов. Стандартні теплоти утворення відомі для багатьох речовин. Основними законами термохімії є:

– **закон А. Лавуазьє і П. Лапласа**, які довели, що *теплота розкладання сполуки кількісно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак;*

– **закон Г. Гесса**, на якому базуються термохімічні розрахунки, формулюється так: *тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового*

та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу.

Закон Гесса справедливий лише за умов сталого тиску або об'єму. Наслідки із закону Гесса дають змогу обчислювати теплові ефекти хімічних реакцій.

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот утворення продуктів реакції з відніманням суми стандартних теплот утворення вихідних речовин з урахуванням їхніх стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i n_i \Delta H_{f, 298, i}^0 (\text{продукти}) - \sum_i n_i \Delta H_{f, 298, i}^0 (\text{вихідні реч.}),$$

де  $n_i$  – стехіометричні коефіцієнти рівняння реакції.

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот згоряння  $\Delta H_z$  вихідних речовин з відніманням суми стандартних теплот згоряння продуктів реакції.

### 5.3 Ентропія. Енергія Гіббса та напрям процесів

Більшість процесів супроводжується передачею енергії та зміною упорядкованості частинок у системі. Будь яка система намагається перейти з менш неупорядкованого стану в більш неупорядкований стан. Кількісною мірою неупорядкованості системи є ентропія  $S$ : чим більша ентропія, тим вищий ступінь неупорядкованості системи. На відміну від інших термодинамічних функцій, абсолютні значення ентропії можна визначити експериментально. Ускладнення молекул зумовлює зростання ентропії, наприклад:

$$S_{298}^0(O) = 161 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}); S_{298}^0(O_2) = 205 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}); S_{298}^0(O_3) = 239 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К});$$

Перехід системи в ступінь із мінімальною енергією можливий лише тоді, коли  $\Delta S = 0$ . У стані рівноваги справедлива рівність  $\Delta H = T\Delta S$ .

Хімічні процеси характеризуються своїми певними потенціалами, які зменшуються в процесах, що відбуваються самочинно. Потенціал, який є рушійною силою хімічних процесів, що відбуваються за умов  $P, T = \text{const}$ , називають ізобарно-ізотермічним потенціалом, або енергією Гіббса  $G$ .

Зміна енергії Гіббса під час перебігу реакції за умов сталості тиску і температури дорівнює:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Умовою принципового здійснення процесу, тобто можливості самочинного перебігу реакції у прямому напрямку, є нерівність  $\Delta G < 0$ . Це означає, що за умов сталості температури і тиску реакція відбувається самочинно у бік зменшення енергії Гіббса.

Значення  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  реакції обчислюють за методом, аналогічним методу обчислення  $\Delta H$  (наслідок із закону Гесса). Перебігу процесів сприяють умови

$$\Delta H < 0; \Delta S > 0; \Delta G < 0.$$

## ТЕМА 6 ХІМІЧНА КІНЕТИКА І ХІМІЧНА РІВНОВАГА

### 6.1 Поняття про швидкість хімічних реакцій

Час перебігу хімічної реакції має важливе значення. Деякі відбуваються дуже швидко. Проте відомі й дуже повільні хімічні процеси. Для регулювання промислових процесів дуже важливо знати не тільки швидкість реакції, але й закономірності, що дають змогу її змінювати в необхідному напрямі.

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу хімічних реакцій, називається **хімічною кінетикою**.

Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомогенні реакції відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі) в усьому об'ємі системи. Гетерогенні реакції відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах. Хімічна взаємодія у цьому разі відбувається на межі розподілу фаз.

Фаза – це частина системи, яка відокремлена від інших її частин поверхнею поділу, в разі переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно.

У загальному розумінні швидкість реакції відповідає кількості елементарних актів взаємодії, що відбуваються за одиницю часу: для гомогенних реакцій – в одиниці об'єму, для гетерогенних – на одиниці площі поверхні поділу фаз.

*Швидкість реакції* характеризується зміною молярної концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу.

Для гомогенної реакції швидкість можна записати так:

$$1) V = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (\text{миттєва швидкість реакції, тобто швидкість реакції в цей момент часу});$$

$$2) \bar{V} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad [\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с})] \text{ – середня швидкість,}$$

де  $V$  – швидкість реакції;

$c_1$  і  $c_2$  – молярні концентрації однієї з реагуючих речовин у різні моменти часу  $\tau_1$  і  $\tau_2$  відповідно.

Знаки «+» і «-» вказують, за якою з речовин визначають швидкість реакції: якщо за вихідною – знак «-» (концентрація вихідних речовин під час перебігу реакції зменшується,  $\Delta c < 0$ , а швидкість завжди величина позитивна); якщо за кінцевою – знак «+».

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури, а також від наявності **каталізатора** (речовини, яка прискорює реакцію, а сама при цьому не змінюється), або **інгібітора** (речовини, яка сповільнює реакцію).

## 6.2 Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин, температури, наявності каталізаторів

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом дії мас (закон К. М. Гульдберга і П. Вааге): *швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.*

Для реакції  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  закон дії мас можна записати так:

$$V = k[A]^a[B]^b,$$

де  $[A]$ ,  $[B]$  – молярні концентрації речовин А і В;

$a$ ,  $b$  – стехіометричні коефіцієнти;

$k$  – коефіцієнт пропорційності, що називають константою швидкості реакції.

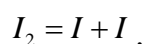
Константа швидкості реакції ( $k$ ) відповідає швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л. Вона залежить від природи реагуючих речовин і температури.

Для гетерогенних реакцій у виразі швидкості концентрація твердих речовин не входить.

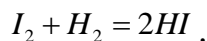
Наприклад, для реакції  $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

$$V = k[O_2].$$

У хімічній кінетиці використовують такі поняття, як молекулярність і порядок реакцій. *Молекулярність* реакцій визначають кількістю молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної реакції. Мономолекулярні реакції – реакції розкладу, наприклад, розклад молекули йоду на атоми:



Коли ж проходження реакції визначається взаємодією двох молекул реагуючих речовин, то така реакція називається бімолекулярною:



Здебільшого бувають мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні реакції. Оскільки одночасне зіткнення великої кількості молекул мало ймовірно, то реакції, в яких беруть участь більше трьох молекул реагуючих речовин, відбуваються через кілька стадій, тому фактично не існує реакцій з вищою молекулярністю, ніж три.

Порядок реакції визначають сумою показників ступенів концентрацій у виразі закону діючих мас. Отже, порядок і молекулярність реакції не завжди збігаються.

Із підвищенням температури швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає. Згідно з **правилом Вант-Гоффа**: із підвищенням температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає у 2–4 рази:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де  $V_{t_2}$  і  $V_{t_1}$  – швидкості реакції відповідно до початкової  $t_1$  і кінцевої  $t_2$  температур;

$\gamma = 2 \div 4$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Правило Вант-Гоффа – емпіричне правило, яке дозволяє в першому наближенні оцінити вплив температури на швидкість протікання хімічної реакції в невеликому температурному інтервалі (зазвичай від 0 °С до 100 °С). Воно має обмежену область застосування. Багато реакцій йому не підкоряються, наприклад, реакції, що відбуваються за високих температур, дуже швидкі та дуже повільні реакції. Правилу Вант-Гоффа також не підкоряються реакції, в яких беруть участь великі молекули, наприклад білки в біологічних системах. Температурну залежність швидкості реакції більш коректно описує рівняння Арреніуса (встановлює залежність константи швидкості хімічної реакції  $k$  від температури  $T$ ):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

де  $A$  – передекспоненційний множник:  $A = Z \cdot P$ .

Необхідною умовою протікання реакції є зіткнення двох молекул:

1.  $Z$  – фактор зіткнень (співударянь), пропорційний ймовірності зіткнення двох частинок в одиниці об'єму за одиницю часу.

2.  $P$  – стеричний (просторовий) фактор, пропорційний ймовірності того, що в момент зіткнення частинки будуть мати оптимальну для протікання реакції взаємну просторову орієнтацію.

3.  $E_a$  – енергія активації – мінімальна надлишкова енергія, порівняно із середньою енергією молекул, що необхідна для протікання процесу. Вона необхідна для ослаблення хімічних зв'язків у молекулах вихідних речовин і для подолання відштовхування між електронами у разі зближення молекул реагентів. Чим більша енергія активації, тим менша швидкість реакції. Молекули, енергія яких більша чи дорівнює  $E_a$ , називають **активними**. З підвищенням температури розподіл молекул за швидкостями змінюється так, що частка активних молекул зростає, а отже, зростає і швидкість реакції.

### **Вплив тиску на швидкість хімічної реакції**

Тиск впливає на швидкість тільки тих реакцій, які перебігають в газовій фазі. Збільшення тиску призводить до збільшення концентрації, а отже, і швидкості реакції.

### Залежність швидкості хімічної реакції від каталізаторів

*Каталізатори* – це речовини, що не витрачаються в результаті реакції, але збільшують її швидкість.

Каталізатори кількісно і якісно не змінюються в процесі реакції, але можуть змінюватись фізично. Вони зменшують енергію активації, тим самим змінюють механізм реакції (вона протікає по-іншому, енергетично більш вигідним шляхом). На стан рівноваги каталізатори не впливають, оскільки однаковою мірою прискорюють як пряму, так і зворотну реакції.

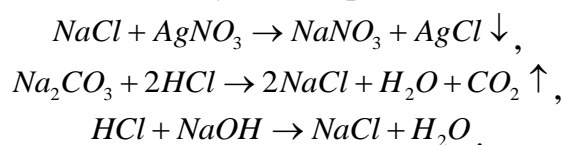
Речовини, що сповільнюють хімічні реакції, називаються *інгібіторами* («*inhibere*» – «гальмувати»), або *стабілізаторами*. Речовини, які знижують або повністю знищують активність каталізатора, називаються каталітичними отрутами, а речовини, що підвищують активність каталізатора – *прототорами*.

Біологічні каталізатори називаються *ферментами*.

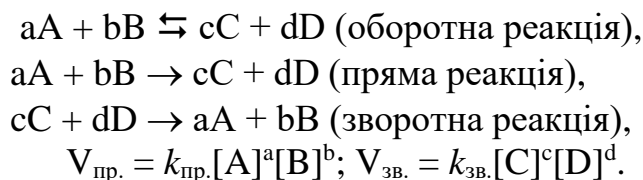
Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. Якщо каталізатор перебуває в одній фазі із реагуючими речовинами, то *каталіз* називається *гомогенним* (лат. «*homos*» – «однаковий»), а якщо в різних – *гетерогенним* (лат. «*heteros*» – «інший»).

### 6.3 Хімічна рівновага

Хімічні реакції бувають необоротні й оборотні. Необоротні реакції відбуваються до кінця (продукти, що утворюються, виводяться зі сфери реакції – випадають у вигляді осаду, виділяються у вигляді газу, водночас утворюються малодисоціюючі сполуки, наприклад, вода):



Оборотні реакції відбуваються не до кінця, при цьому жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Оборотні реакції можуть відбуватися як у прямому (зліва направо), так і в зворотному (справа наліво) напрямках і закінчуються встановленням **хімічної рівноваги** – такого стану системи реагуючих речовин, за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однакові



Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа.

Для оборотної реакції  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ :

$$V_{пр.} = k_{пр.}[A]^a[B]^b, \quad V_{зв.} = k_{зв.}[C]^c[D]^d, \quad V_{пр.} = V_{зв.}, \text{ тому}$$

$$K = \frac{k_{пр.}}{k_{зв.}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

де  $K$  – константа хімічної рівноваги;

$[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  – рівноважні концентрації (концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги) компонентів.

Для гетерогенних реакцій до виразу константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі. Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу на момент досягнення стану рівноваги.

Стан хімічної рівноваги можна змістити в той або інший бік зміною зовнішніх умов: температури, тиску, концентрації речовин, що беруть участь у реакції. Ці зміни визначаються принципом динамічної рівноваги – принципом Ле Шательє: *зовнішня дія на рівноважну систему зміщує рівновагу в напрямі ослаблення ефекту цієї дії.*

Із принципу Ле Шательє випливає:

1. *Зі збільшенням концентрації* однієї з реагуючих речовин рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини, а *зі зменшенням концентрації* – у бік її утворення.

2. *Зміна тиску* зміщує рівновагу тільки в газових системах. *Зі збільшенням тиску* рівновага зміщується у бік зменшення об'єму (кількості) газоподібних речовин, *зі зменшенням тиску* – у бік збільшення об'єму (кількості) газоподібних речовин. Якщо реакція проходить без зміни кількості молекул газоподібних речовин, то тиск не впливає на стан рівноваги.

3. *У разі підвищення температури* рівновага зміщується у бік перебігу ендотермічної реакції, *у разі зниження температури* – у бік екзотермічної реакції.

## ТЕМА 7 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ У РОЗЧИНАХ

### 7.1 Розчини

#### 7.1.1 Загальні уявлення про дисперсні системи

Всі розчини належать до дисперсних систем. Система, в якій одна з речовин у вигляді дуже дрібних частинок рівномірно розподілена в об'ємі іншої, називається **дисперсною**. При цьому розрізняють два поняття: дисперсна фаза та дисперсійне середовище. **Дисперсна фаза** – це диспергована (подрібнена) речовина, тобто та частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої. Середовище, в якому розподілена дисперсна фаза, називається **дисперсійним середовищем**. Розчин цукру у воді – це дисперсна система, в якій цукор є дисперсною фазою, а вода – дисперсійним середовищем.

За ступенем дисперсності (ступенем подрібнення речовини), тобто залежно від лінійних розмірів частинок дисперсної фази, дисперсні системи поділяють на **грубодисперсні**, в яких частинки мають розмір більше ніж  $10^{-5}$  м,

*тонкодисперсні (мікрогетерогенні)* з розміром частинок від  $10^{-5}$  м до  $10^{-7}$  м, *колоїднодисперсні (ультрамікрогетерогенні)* з частинками розміром від  $10^{-7}$  м до  $10^{-9}$  м.

До грубодисперсних систем належать суспензії і емульсії. **Суспензія** – це система, в якій дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина (суспензія крейди, яка утворюється під час збовтування  $\text{CaCO}_3$  з водою). **Емульсія** – це дисперсна система, в якій і дисперсна фаза, і дисперсійне середовище – рідини, що є практично взаємно нерозчинними (емульсія бензолу у воді). Під час відстоювання емульсія розділяється (розшаровується) на складові частини: дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Для того, щоб запобігти розшаруванню емульсій, тобто стабілізувати їх, в емульсії додають речовини – **емульгатори**. Отже, суспензії та емульсії – це нестійкі системи, які розшаровуються під дією сил гравітації. У колоїдних розчинах розмір диспергованих частинок коливається в межах 1–100 нм, тому їх можна побачити лише за допомогою ультрамікроскопа або електронного мікроскопа.

### 7.1.2 Характеристика розчинів. Фізична і хімічна теорія розчинів.

#### Процес їх утворення

Якщо речовина (дисперсна фаза) диспергована до розмірів молекул або іонів (розмір частинок менше ніж 1 нм), то утворюється гомогенна система – **істинний розчин**, або просто **розчин**. У розчинах між дисперговою речовиною і дисперсійним середовищем (розчинником) немає поверхні розподілу і тому розчин є гомогенною системою. Брак поверхні розподілу зумовлює також високу стійкість розчинів, чого не можна сказати про гетерогенні системи, в яких є поверхня розподілу. Впродовж тривалого часу розчини не розділяються на складові компоненти.

Таким чином, **розчин** – *гомогенна термодинамічна стійка система змінного складу, яка складається з двох або більшої кількості компонентів*.

Залежно від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника (дисперсійного середовища) розчини бувають газоподібні, тверді та рідкі.

*Газоподібні розчини* – це суміші газів.

Гомогенні *тверді розчини* можуть утворювати солі, метали або оксиди. *Рідкі розчини* утворюються під час розчинення газоподібних, рідких або твердих речовин в рідкому дисперсійному середовищі (розчиннику). Цей тип розчинів, які належать до рідких однофазних систем, є найважливішими, оскільки більшість біологічних, геологічних і хімічних процесів відбувається за участі рідких розчинів. Розчин складається з розчиненої речовини і розчинника. Зазвичай розчинником вважається той компонент, який в чистому вигляді існує в тому ж агрегатному стані, що і отриманий розчин. Наприклад, у разі водного розчину солі, розчинником є вода. Якщо обидва компоненти до розчинення знаходилися в однаковому агрегатному стані, то розчинником вважається компонент, кількість якого переважає.

### Фізико-хімічна теорія розчинів

Раніше розчин розглядали як механічну суміш, між компонентами якої не існувало ніякої хімічної взаємодії. Фізична теорія розчинів, основоположниками якої були відомі фізикохіміки Я. Вант-Гофф і С. Арреніус, розглядає процес розчинення як простий розподіл однієї речовини у всьому об'ємі іншої. За фізичною теорією розчинник – це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені частинки розчиненої речовини.

Згідно з хімічною теорією розчинів, розробленою Д. І. Менделєєвим, між компонентами розчину здійснюється хімічна взаємодія.

У своїх працях Д. І. Менделєєв довів, що в розчині є сполуки, які утворюються завдяки взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника. Такі сполуки називаються *сольватами (гідратами)*, а процес їх утворення в результаті взаємодії компонентів розчину – *сольватацією (гідратацією)*. Термін «гідрати» і «гідратація» застосовують, коли розчинником є вода.

Існування сольватів (гідратів) в розчині підтверджується виділенням сполук із розчинів у вигляді кристалосольватів або кристалогідратів. Якщо розчинити у воді безводні солі, наприклад,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , то потім із розчину вони виділяються у вигляді кристалогідратів складу:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Подібним чином поведуть себе більшість солей і деякі представники інших класів неорганічних сполук. З неводних розчинників також можна добути кристалосольвати. Наприклад,  $\text{CaCl}_2$  із метиловим спиртом утворює сольват  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Утворення сольватів можна спостерігати за зовнішніми змінами, які відбуваються з розчинами, наприклад, за зміною кольору розчину. Розчинення безводної білої солі  $\text{CuSO}_4$  супроводжується появою інтенсивного блакитного забарвлення за рахунок утворення кристалогідрату  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Таким чином, розчинення – це складний фізико-хімічний процес, який може супроводжуватися тепловими ефектами, зміною забарвлення, зміною об'єму.

Під час розчинення рідких і твердих речовин у воді відбуваються два процеси:

1. Розрив зв'язків між структурними одиницями рідин та кристалів (**ендотермічний процес**,  $\Delta H_1 > 0$ ).

2. Гідратація молекул, та іонів, тобто утворення зв'язків (**екзотермічний процес**,  $\Delta H_2 < 0$ ).

Зміна ентальпії під час розчинення одного моля речовини називається **ентальпією розчинення** цієї речовини у цьому розчиннику ( $\Delta H_{\text{розч.}}$ ) і дорівнює алгебраїчній сумі цих протилежних енергетичних ефектів:

$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Знак теплового ефекту розчинення  $\Delta H_{\text{розч.}}$  залежить від співвідношення абсолютних значень  $\Delta H_1$  і  $\Delta H_2$ . Якщо  $|\Delta H_1| > |\Delta H_2|$ , то розчинення супроводжується поглинанням тепла і  $\Delta H_{\text{розч.}} > 0$  – **ендотермічний процес** (розчинення  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у воді). Якщо  $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$ , то розчинення

супроводжується виділенням тепла і  $\Delta H_{\text{розч.}} < 0$  – **екзотермічний процес** (розчинення  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц. у воді).

Під час змішування 100 мл води зі 100 мл етилового спирту замість очікуваних 200 мл розчину виходить лише 180 мл, тобто в результаті розчинення відбувається зменшення об'єму. Явище зменшення об'єму під час змішування рідин відомо під назвою «контракція». Воно виникає за рахунок взаємодії компонентів, які змішуються.

Таким чином, існування в розчинах і твердому стані сольватів (гідратів), теплові ефекти, що супроводжують процеси розчинення, зменшення об'єму під час змішування рідин свідчать про те, що між розчиненою речовиною і розчинником існує взаємодія. Сучасна теорія розчинів є об'єднанням фізичної і хімічної теорій.

Суміші, в процесі утворення яких немає теплових та об'ємних ефектів, тобто  $\Delta H = 0$  і  $\Delta V = 0$  називаються ідеальними розчинами. Властивості ідеальних розчинів, подібно властивостям розріджених газових сумішей, не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються лише її концентрацією. До них застосовані закони ідеальних газів, тобто фізична теорія розчинів. До ідеальних розчинів дуже близькі розведені розчини. У таких розчинах частки розчиненої речовини знаходяться на великій відстані одна від одної і через це взаємодією між частинками розчиненої речовини можна знехтувати, а розчинник практично не змінює своїх властивостей.

Розчини поділяють на *насичені, ненасичені і пересичені*.

*Насичений розчин* – це такий розчин, який може невизначено довго залишатися в рівновазі з твердою фазою речовини, що розчиняється. Тобто в насиченому розчині встановлюється рівновага між речовиною в розчині і речовиною в осаді. Швидкість розчинення речовини дорівнює швидкості його кристалізації.

*Ненасичений розчин* – це розчин з меншою концентрацією розчиненої речовини, ніж в насиченому розчині. *Пересичений розчин* містить більше розчиненої речовини, ніж насичений за заданою температурою розчину. Це система термодинамічно нестійка. Пересичений розчин не може співіснувати із своєю твердою фазою. Якщо внести до пересиченого гомогенного розчину кристал розчиненої речовини, то починається процес кристалізації речовини.

Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину. Розчинність різних речовин у воді різна. Вона залежить від полярності молекул, наявності інших речовин, температури, тиску (для газів). Якщо у 100 г води розчиняється більше, ніж 10 г речовини, то вважають, що речовина добре розчинена, якщо менше, ніж 1 г – малорозчинна, а якщо менше, ніж 0,01 г – речовина практично нерозчинна.

На практиці необхідно вміти готувати розчини різної концентрації, за результатами аналізу виражати концентрацію розчину і переходити від одного способу вираження концентрації до іншого, а також, знаючи розчинність речовини в певних умовах, оцінювати можливість існування розчинів заданої концентрації і виділяти речовини з найменшими втратами.

### 7.1.3 Способи вираження концентрації розчиненої речовини

*Концентрація розчиненої речовини* – це величина, що вимірюється кількістю або масою розчиненої речовини, яка міститься у певній масі чи об'ємі розчину або розчинника.

Концентрація – це відношення неоднотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад, відношення маси розчиненої речовини до маси розчину називається часткою.

Існують різні способи чисельного вираження складу розчинів.

**Масова частка речовини в розчині** –  $\omega(X)$  – це відношення маси розчиненої речовини  $m(X)$ , що міститься в розчині, до загальної маси цього розчину  $m_{\text{р-ну}}$

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}}, \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%.$$

Одиниця вимірювання відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках.  $\omega(X)$ , яка виражена у відсотках, називається також відсотковою (процентною) концентрацією і дорівнює масі речовини (г), що міститься у 100 г розчину.

Наприклад,  $\omega(\text{NaCl}) = 5\%$  означає, що 100 г розчину міститься 5 г речовини  $\text{NaCl}$  і 95 г води.

**Мольна (молярна) частка речовини ( $\chi$ )** – концентрація, яка виражена відношенням кількості молей речовини до загальної кількості молей всіх речовин, що є в розчині:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(Y)} = \frac{m(X)/M(X)}{m(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)},$$

де  $\chi(X)$  – молярна або мольна частка розчиненої речовини X;

$n(X)$  – кількість розчиненої речовини X, моль;

$n(Y)$  – кількість речовини розчинника Y, моль.

Одиниця вимірювання відносна.

**Об'ємна частка речовини в розчині** –  $\varphi(X)$  розраховується як відношення об'єму розчиненої речовини до загального об'єму розчину

$$\varphi(X) = V(X) / V(\text{розчину}).$$

**Молярна концентрація речовини X у розчині** –  $c(X)$  – кількість молей речовини, що міститься в 1 л (або  $\text{дм}^3$ ) розчину; виражається у моль/л, моль/ $\text{дм}^3$ ; дорівнює відношенню кількості речовини  $n(X)$ , що міститься в розчині, до об'єму цього розчину ( $V_{\text{р-ну}}$ ):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}.$$

Розчин, в одному літрі якого міститься один моль розчиненої речовини, називається одномолярним і позначається як 1 М. Розчин з молярною концентрацією речовини 0,1 моль/л називається децимолярним і позначається як 0,1М. Наприклад:

- 1 М NaOH – одномолярний розчин натрій гідроксиду;
- 0,1 М NaOH – децимолярний розчин натрій гідроксиду;
- 0,01 М NaOH – сантимольярний розчин натрій гідроксиду;
- 0,001 М NaOH – мілімолярний розчин натрій гідроксиду.

Для позначення молярної концентрації речовини іноді використовують квадратні дужки, в яких записується формула відповідної речовини.

Наприклад:  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,01$  моль/л;  $[\text{CO}_2] = 0,1$  моль/л.

**Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація)** –  $c(\frac{1}{z} \cdot X)$  – кількість моль еквівалентів речовини, що міститься в 1 л (дм<sup>3</sup>) розчину, виражається у моль/л, моль/дм<sup>3</sup>; дорівнює відношенню кількості моль еквівалентів  $n(\frac{1}{z} \cdot X)$  у розчині до об'єму цього розчину ( $V_{\text{р-ну}}$ ):

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = \frac{n(\frac{1}{z} \cdot X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л),}$$

$$n(\frac{1}{z} \cdot X) = m(X) / M(\frac{1}{z} \cdot X),$$

$$M(\frac{1}{z} \cdot X) = f_{\text{екв}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

де  $z$  – основність кислоти або кислотність основи цієї кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що беруть участь у цій окислювально-відновній реакції.

Молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента пов'язані співвідношенням:

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = z \cdot c(X).$$

Молярну концентрацію еквівалента виражають у моль/л і позначають літерою «н». Основна перевага цих (0,1 н; 0,01 н тощо) розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л 1 н розчину хлоридної кислоти потрібно точно 1 л 1 н розчину натрій гідроксиду, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

Зрозуміло, що чим більш концентрований розчин ми маємо, тим у меншому об'ємі його міститиметься така сама кількість розчиненої речовини, як і в певному об'ємі більш розведеного розчину. Отже, між об'ємом розчину і

його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2}{c_1} \text{ або } c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

За цією залежністю можна не тільки обчислювати об'єми розчинів, які необхідні для проведення реакції, а й за об'ємами розчинів, що беруть участь у реакції, знаходити їхні концентрації.

**Моляльність розчиненої речовини в розчині** –  $b(X/Y)$  – кількість моль речовини X, що міститься в 1 кг (1 000 г) розчинника Y, дорівнює відношенню кількості речовини  $n(X)$  (моль), що міститься у розчині, до маси розчинника  $m(Y)$  (кг) цього розчину. Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/кг), або}$$

$$b(X/Y) = \frac{n(X) \cdot 1000}{m(Y)} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/1 000 г)}.$$

Наприклад, моляльність HCl у водному розчині записується так:

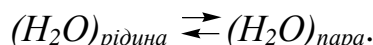
$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \text{ (моль/кг)}.$$

## ТЕМА 8 ВЛАСТИВОСТІ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Деякі властивості розведених розчинів неелектролітів не залежать від хімічної природи розчиненої речовини, а визначаються тільки загальною кількістю частинок. Подібні властивості обумовлені лише колективним впливом частинок, тому їх називають колігативними (колективними) – від латинського «colligatus» – «збирати». До колігативних властивостей розчинів належать зниження тиску пари над розчином, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів порівняно з чистим розчинником, осмотичний тиск у розчині.

### 8.1 Тиск пари над розчином

Внаслідок випаровування над рідиною утворюється пара. Одночасно з ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний екзотермічний процес конденсації. За певних умов між цими процесами встановлюється рівновага:



*Рівноважний стан системи «рідина – пара» за певної температури характеризується тиском насиченої пари. Під час розчинення в рідині*

будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується (мольна частка розчинника  $N_1 < 1$ ) внаслідок чого рівновага системи «рідина – пара» порушується. Згідно із принципом Ле Шательє, починається процес, спрямований на зменшення зовнішнього впливу, тобто відбувається процес конденсації, а це й призводить до зниження тиску пари. Отже, *тиск пари розчинника над розчином ( $P$ ) менший, ніж над чистим розчинником ( $P_0$ )*. Різницю між цими величинами  $\Delta P = P_0 - P$  називають зниженням тиску пари над розчином. Відношення  $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$  називають

відносним зниженням тиску пари над розчином.

*Для розведених розчинів:*

$$P = P_0 \cdot \chi_1,$$

де  $P_0$  – тиск пари над чистим розчинником;

$P$  – тиск пари розчинника над розчином;

$\chi_1$  – мольна частка розчинника.

Оскільки  $\chi_1 + \chi_2 = 1$ , то  $P = P_0(1 - \chi_2) = P_0 - P_0\chi_2$ ,  $\frac{\Delta P}{P_0} = \chi_2$ , де  $\chi_2$  – мольна частка речовини.

Залежність зниження тиску пари розчинника над розчинами нелетких речовин від їхніх концентрацій дається **законом Рауля**: *відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини*

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi_2, \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}, \quad \chi_2 = n_2 / (n_1 + n_2).$$

## 8.2 Температури кипіння і замерзання розчинів

Від тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини залежить температура кипіння і замерзання розчинів. Рідина закипає в той момент, коли тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Вода під тиском 101,3 кПа кипить за температури 100 °С, тому що саме за цієї температури тиск водяної пари дорівнює 101,3 кПа. Оскільки тиск пари над розчином ( $P$ ) нижче тиску пари над чистим розчинником ( $P_0$ ), то для досягнення точки кипіння розчину потрібна вища температура, ніж чистому розчиннику. Цей висновок стає більш зрозумілим під час розгляду рисунка 8.1, на якому зображені криві зміни тиску насиченої пари над водою (1) і розчином, що містить нелетку речовину (2).

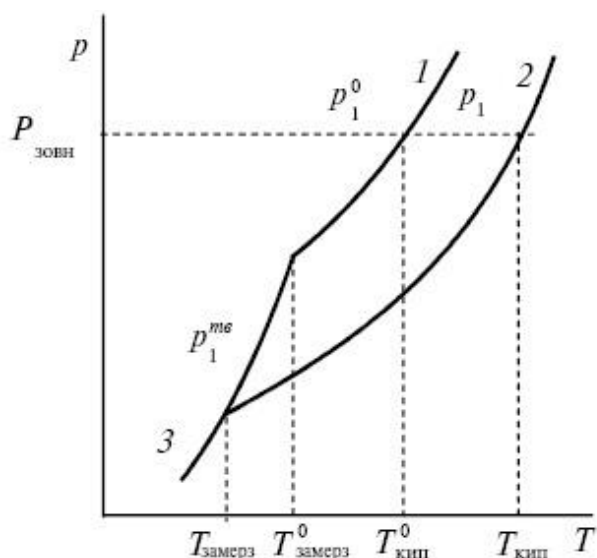


Рисунок 8.1 – Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розведених розчинів

За будь-якої температури  $P_1 < P_1^0$  температурна крива залежності тиску пари розчинника над розчином (2) розташовується нижче кривої тиску пари чистого розчинника 1 (рис. 8.1). Тобто за будь-якого зовнішнього тиску  $P_{зовн}$  температура кипіння розчину  $T_{кип}$ , який містить нелеткі розчинені речовини, вища за температуру кипіння розчинника  $T_{кип}^0$ . Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника ( $\Delta T_{кип}$ ) називається підвищенням температури кипіння розчину:

$$\Delta T_{кип} = T_{кип} - T_{кип}^0, \quad \Delta T_{кип} = T_{кип} - T_{кип}^0.$$

Температурою замерзання рідини є температура, за якої тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари над її твердою фазою. Температура замерзання розчину відповідає моменту виділення з нього першого кристала твердої фази (кристалізація розчинника). Внаслідок кристалізації розчинника концентрація розчину зростає. Під час розчинення у воді будь-якої нелеткої речовини, концентрація води в розчині знижується, що призводить до зміщення стану рівноваги між рідкою і твердою фазами:



Це, зі свого боку, відповідає принципу Ле Шательє і призводить до процесу плавлення льоду. Для встановлення нової рівноваги необхідно знизити температуру. Отже, температура замерзання розчину ( $T_{зам}$ ) нижча, ніж температура замерзання розчинника ( $T_{зам}^0$ ).

Цей висновок стає більш зрозумілим під час розгляду рисунка 8.1. Якщо під час затвердіння розведеного розчину нелеткої розчиненої речовини виділяються кристали розчинника, то за температури початку кристалізації лінія тиску розчину (2) повинна перетинати лінію тиску пари твердого розчинника (3). Із рисунка 8.1 зрозуміло, що температура початку замерзання

розчину  $T_{\text{зам}}$  буде нижчою, ніж температура замерзання розчинника  $T_{\text{зам}}^0$ . Різниця між температурами замерзання розчинника і розчину ( $\Delta T_{\text{зам}}$ ) називається зниженням температури замерзання розчину:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - T_{\text{зам}}, \quad \Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - T_{\text{зам}}.$$

Досліджуючи температури кипіння і температури замерзання розведених розчинів залежно від їхньої концентрації, Ф. Рауль сформулював свої висновки у вигляді закону: *підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання прямо пропорційні молярності розчиненої речовини:*

$$T_{\text{кип}} = E \cdot b = E \frac{m(\text{X}) \cdot 1000}{M(\text{X}) \cdot m(\text{Y})};$$

$$T_{\text{зам}} = K \cdot b = K \frac{m(\text{X}) \cdot 1000}{M(\text{X}) \cdot m(\text{Y})},$$

де  $b$  – моляльність нелеткої речовини;

$m(\text{X})$  – маса розчиненої речовини, г;

$m(\text{Y})$  – маса розчинника, г;

$M(\text{X})$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

$E$  і  $K$  – відповідно, ебуліоскопічна і криоскопічна константи, які не залежать від природи розчиненої речовини.

Коефіцієнти  $K$  і  $E$  є характеристиками цього розчинника і показують зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння, яке виникає у разі розчинення одного моля речовини в 1 кг цього розчинника. Тобто, фізичний сенс цих констант полягає в тому, що  $E$  ( $K$ ) – це підвищення (зниження) температури кипіння (замерзання) одномоляльного розчину. Для води  $E = 0,52$ ,  $K = 1,86$ .

Закону Рауля підпорядковуються тільки *ідеальні розчини*. Розчини, які не підпорядковуються закону Рауля, називаються *реальними*.

### 8.3 Осмос. Осмотичний тиск у розчині

Явище осмосу пов'язано з властивостями так званих напівпроникних мембран, які пропускають молекули розчинника, але затримують частинки розчиненої речовини. Напівпроникними мембранами можуть бути плівки рослинного і тваринного походження, штучні полімерні плівки.

Явище проникнення молекул розчинника в розчин крізь напівпроникну мембрану називається осмосом. Можна стверджувати, що осмос – процес односторонньої дифузії молекул розчинника (зазвичай води) крізь напівпроникну мембрану.

Для спостереження явища осмосу використовують такий прилад: у посудину з чистим розчинником занурюють циліндр з розчином цукру, дном якого є напівпроникна переділка. Система, що утворилася – нерівноважна, тому в ній починається самочинний процес вирівнювання концентрацій. Молекули розчинника переходять у циліндр з розчином цукру. Внаслідок осмосу об'єм рідини в циліндрі збільшиться, розчин почне підійматись. Щоб

припинити осмос, потрібно ззовні до розчину прикласти тиск. Цей тиск спричинить зворотний процес – вихід молекул розчинника з розчину. Тиск, який необхідно прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається осмотичним тиском.

Як показав Вант-Гофф, *осмотичний тиск розчину кількісно дорівнює тиску, який чинила би розчинена речовина, якби вона за тієї самої температури знаходилася в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину*. Це і є закон осмотичного тиску.

Вант-Гофф звернув увагу на те, що осмотичний тиск розведених розчинів підкоряється законам ідеальних газів. Звідки він зробив висновок, що осмотичний тиск можна розрахувати за рівнянням Менделєєва – Клапейрона. Вант-Гофф встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів розчину і збільшується пропорційно до концентрації розчиненої речовини й температури:

$$P_{осм} = \frac{n}{V} RT = C(X)RT \text{ (кПа)},$$

де  $n$  – кількість речовини, моль;

$V$  – об'єм розчину, л;

$C(X)$  – молярна концентрація, моль/л;

$R$  – універсальна газова стала ( $8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ );

$T$  – абсолютна температура, К.

## ТЕМА 9 РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

### 9.1 Електролітична дисоціація

Вант-Гофф встановив, що експериментальні значення величин  $p$ ,  $P_{осм}$ ,  $t_{кин}$ ,  $t_{зам}$  для розчинів кислот, основ і солей більші за теоретично розраховані за відповідними законами Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки міри відхилення Вант-Гофф запропонував впровадити *поправочний, або ізотонічний коефіцієнт*  $i$  який показує, у скільки разів експериментальні значення величин  $\Delta T'_{зам}$ ,  $\Delta T'_{кин}$ ,  $p'_{осм}$ ,  $\Delta p'$  більші за відповідні, теоретично розраховані  $\Delta T_{зам}$ ,  $\Delta T_{кин}$ ,  $P_{осм}$ ,  $\Delta p$ :

$$i = \frac{\Delta T'_{зам}}{\Delta T_{зам}} = \frac{\Delta T'_{кин}}{\Delta T_{кин}} = \frac{p'_{осм}}{P_{осм}} = \frac{\Delta p'}{\Delta p}.$$

Експериментально встановлено, що ізотонічний коефіцієнт  $i$  для розчинів кислот, основ і солей зазвичай більше одиниці і його значення залежить від природи речовини та її концентрації в розчині.

Оскільки величини  $\Delta T'_{зам}$ ,  $\Delta T'_{кин}$ ,  $p'_{осм}$ ,  $\Delta p'$  є функцією кількості частинок розчиненої речовини, то відхилення розчинів кислот, основ і солей від законів, які описують поведінку розчинів неелектролітів, обумовлене

збільшенням у них концентрації частинок. Крім того, під час вивчення водних розчинів цих речовин встановлено, що вони добре проводять електричний струм. **Речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм, називаються електролітами.**

Щоб пояснити ці факти, С. Арреніус запропонував гіпотезу, відповідно до якої в розчині молекули електролітів розпадаються на іони. На підставі цієї гіпотези була створена теорія електролітичної дисоціації, сучасний зміст якої можна звести до трьох положень:

1. *Електроліти під час розчинення у воді розпадаються (дисоціюють) на іони – позитивні і негативні.*

Йони перебувають у стійкіших електронних станах, ніж атоми. Вони можуть складатися з одного атома – прості іони ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) або з кількох атомів – складні іони ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Сама назва «іон» – у перекладі з грецької означає «мандрівний». У розчині іони безладно переміщуються («мандрують») у різних напрямках.

2. *Під дією електричного струму іони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені іони переміщуються до катода, негативно заряджені – до анода. Тому перші називаються катіонами, а другі – аніонами.*

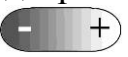
3. *Дисоціація – оборотний процес: паралельно з розщепленням молекул на іони (дисоціація) відбувається процес сполучення іонів (асоціація).*

Тому в рівняннях електролітичної дисоціації замість знака «дорівнює» ставлять знак оборотності.

У роботах І. А. Каблукова і В. А. Кістяковського була розвинена теорія електролітичної дисоціації на основі хімічної (гідратної) теорії розчинів Д. І. Менделєєва. Було відзначено, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між речовиною і розчинником. У водних розчинах кожен іон електроліту притягує до себе полярні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знака. Молекули води оточують кожен іон електроліту, що призводить до їх взаємного віддалення; зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають вести себе як самостійні частинки.

**Електролітична дисоціація – це розпад молекул електроліту на іони під впливом полярних молекул розчинника.**

Наявність в розчині йонів, які безперервно рухаються, зумовлює електропровідність розчинів електролітів.

**Механізм дисоціації. Гідратовані іони.** Уявимо, що іонний кристал, наприклад кристал натрій хлориду, внесений у воду. Кожен іон, що знаходиться на поверхні кристала, утворює навколо себе електростатичне поле. Поблизу від  $\text{Na}^+$  створюється поле позитивного знаку, а поблизу  $\text{Cl}^-$  – негативне. Вплив цих полів розповсюджується на деяку відстань від кристала. У розчині кристал з усіх боків оточують полярні молекули води – , що безладно рухаються. Потрапляючи в поле дії електрично заряджених іонів, вони змінюють свій рух (рис. 9.1): у безпосередній близькості від кристала вони орієнтуються таким

чином, що до негативно зарядженого іона хлору диполі води виявляються спрямованими позитивно зарядженим кінцем, а до позитивно зарядженого іона натрію – негативним кінцем.

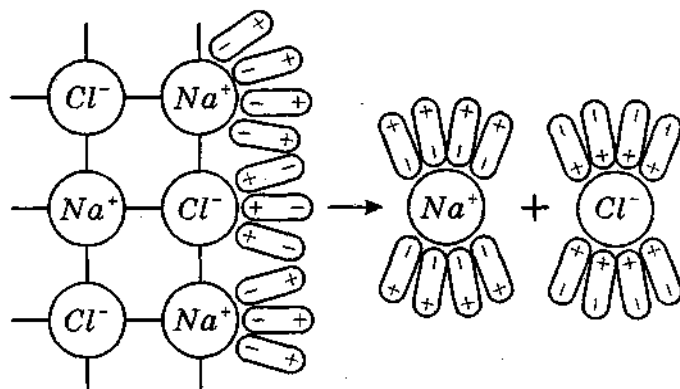


Рисунок 9.1 – Схема електролітичної дисоціації NaCl у водному розчині

Явище, яке відбувається в електростатичному полі, називається *орієнтацією полярних молекул*. Між іонами і диполями води діють кулонівські сили притягнення. Унаслідок іон-дипольної взаємодії виділяється енергія, яка сприяє розриву іонних зв'язків в кристалі і переведенню іонів із кристала у розчин, в якому ці іони утворюють комплекси з молекулами розчинника, тобто сольвати (у випадку, коли розчинник вода – гідрати) (рис. 9.1).

Явище взаємодії іонів з молекулами води, внаслідок чого відбувається утворення гідратної оболонки, називається *гідратацією іонів*. Гідратовані іони, що мають протилежні заряди, можуть взаємодіяти один з одним. Але оскільки іони рухаються в розчині разом із гідратними оболонками, що утворилися навколо них, то сила їхньої взаємодії, яка залежить від властивостей розчинника, значно менша, і вони здатні до самостійного існування.

Дещо інакше відбувається дисоціація електроліту, який містить полярні молекули (рис. 9.2).

Розглянемо розчинення полярних сполук на прикладі  $HCl$ . Під час розчинення гідроген хлориду у воді відбувається орієнтація диполів води навколо молекули  $HCl$ , що спричиняє ще більшу поляризацію останньої (рис. 9.2).

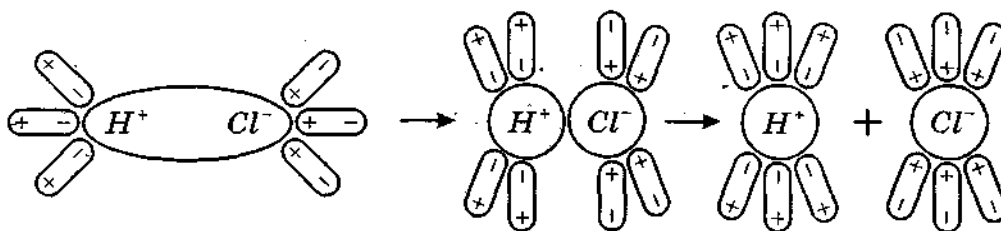


Рисунок 9.2 – Схема електролітичної дисоціації HCl у водному розчині

Полярний зв'язок між атомами водню й хлору переходить в іонний. При цьому спільна електронна пара цілком зміщується до атома хлору, який

перетворюється на гідратований іон хлору, а протон з молекулою води утворює складну, позитивно заряджену частинку  $H_3O^+$ , що називається *гідроксонієм*. Таким чином, унаслідок дисоціації утворюються власне не іони, а комплекси іонів з молекулами розчинника (гідрати іонів). Проте в рівняннях реакцій дисоціації для спрощення пишуть здебільшого формули простих іонів. Процес дисоціації є оборотним:



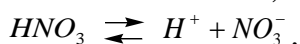
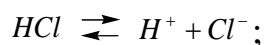
Із наведених прикладів зрозуміло, що електролітами можуть бути тільки сполуки з іонним або полярним зв'язком, тобто солі, основи і кислоти. З'ясувалася і роль розчинника: електроліти можуть дисоціювати на іони тільки у полярних розчинниках.

Електропровідність в розчинах електролітів здійснюється іонами, на відміну від металів, в яких провідність здійснюється електронами.

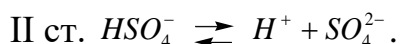
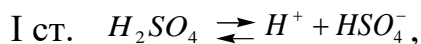
Дисоціація електролітів у водних розчинах дає підстави класифікувати кислоти, основи, солі за видами іонів, які утворюються внаслідок цього процесу.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, *кислотами називають електроліти, які утворюють у водних розчинах позитивно заряджені іони водню і не дають ніяких інших позитивних іонів.*

Наприклад:



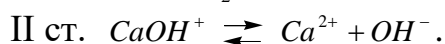
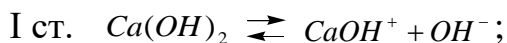
Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:



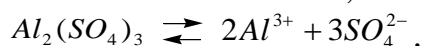
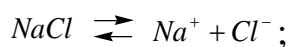
*Основами називають електроліти, які у водних розчинах утворюють негативно заряджені гідроксид-іони і не дають ніяких інших негативних іонів.*

Наприклад:  $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$ ;  $KOH \rightleftharpoons K^+ + OH^-$ .

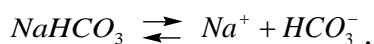
Багатокилотні основи дисоціюють ступінчасто:



З погляду теорії електролітичної дисоціації, *сіллю називається електроліт, який у водних розчинах утворює позитивно заряджені іони металу і негативно заряджені іони кислотного залишку (середні солі):*

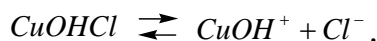


Під час дисоціації *кислих солей* утворюється катіон металу та аніон кислого кислотного залишку:

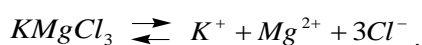


Подальша дисоціація іону  $HCO_3^-$  ( $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$ ) відбувається надзвичайно мало. Тому під час написання іонних рівнянь ми цей процес не фіксуємо.

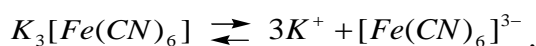
*Основні солі* під час дисоціації утворюють гідроксокатіон металу та аніон кислотного залишку:



*Подвійні солі* під час дисоціації утворюють прості іони:



*Комплексні солі* дисоціюють з утворенням простого і складного (комплексного) іонів:



## 9.2 Рівновага в розчинах слабких електролітів. Ступінь і константа електролітичної дисоціації

Кількісна здатність електроліту дисоціювати на іоні оцінюється за допомогою **ступеня дисоціації**, який дорівнює відношенню кількості молекул, що розпалися на іони, до загальної кількості молекул розчиненої речовини. Інакше кажучи,  $\alpha$  – доля молекул електроліту, що розпалися на іони. Його значення подається в частках одиниці або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0–100 %).

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділять на *сильні* і *слабкі*. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині перевищує 30 %, слабкими – ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині менший за 3 %.

До *сильних електролітів* належать *кислоти*:  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HClO_4$ ,  $HMnO_4$ ; гідроксиди лужних і лужно-земельних металів; розчинні солі. Ступінь дисоціації сильних електролітів практично не залежить від концентрації розчину.

Відомо, що процес дисоціації є оборотним, тому під час розчинення слабого електроліту в розчині встановлюється рівновага:



Кількісно електролітичну дисоціацію як рівноважний оборотний процес можна охарактеризувати константою рівноваги, яку називають константою дисоціації (іонізації), що визначається законом діючих мас:

$$K_{\text{д}} = \frac{[K^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{[K_n A_m]}.$$

Для процесу дисоціації такого слабого електроліту, як ацетатна кислота:



Константа дисоціації матиме такий вигляд:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Зрозуміло, що чим більша величина константи дисоціації, тим більш дисоційованою буде ця сполука.

Якщо вихідна концентрація електроліту становить  $c$  моль/л, а ступінь дисоціації  $\alpha$ , то концентрація катіонів і аніонів, що утворилися під час дисоціації  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c\alpha$  (моль/л), а концентрація недисоційованих молекул дорівнює  $(c - \alpha c)$  моль/л. Тоді рівняння константи дисоціації для ацетатної кислоти має вигляд:

$$K_{\text{д}} = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c - c\alpha} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Це рівняння є математичним виразом закону розведення *Оствальда*:

$$K_{\text{д}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для більшості слабких електролітів  $\alpha \ll 1$ , тому рівняння можна спростити:

$$K_{\text{д}} \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c}}.$$

Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації: зі збільшенням концентрації речовини ступінь її дисоціації зменшується. Крім концентрації, на ступінь дисоціації впливають температура (підвищення температури призводить до збільшення ступеня дисоціації) та наявність однойменних іонів.

### 9.3 Колігативні властивості розведених розчинів електролітів

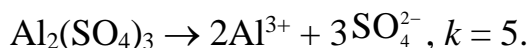
У розчинах електролітів ці властивості виражені більшою мірою. У формулах для розрахунків з'явиться *ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа (i)*:

$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації;

$k$  – кількість іонів, на які дисоціює одна молекула електроліту.

Наприклад:



1. Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in(X)}{in(X) + n(Y)} = \frac{im(X)/M(X)}{im(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)}.$$

2. Криоскопія:  $\Delta T_{\text{зам.}} = T_0 - T_3 = i \cdot K \cdot b(X) = i \cdot K \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}$ .

3. Ебуліоскопія:  $\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}} - T_0 = i \cdot E \cdot b(X) = i \cdot E \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}$ .

4. Осмотичний тиск:  $P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} RT$ .

### 9.4 Особливості розчинів сильних електролітів

Для *розчинів сильних електролітів* рівняння Оствальда застосовувати **не можна**.

Особливості розчинів сильних електролітів (які дисоціюють повністю) зумовлені тим, що іони в розчині взаємодіють між собою завдяки наявності значних електростатичних сил, що діють між ними. Ця взаємодія посилюється зі збільшенням концентрації розчину, тобто зі зменшенням відстані між іонами. У цьому разі кожен іон утворює навколо себе оболонку з іонів протилежного заряду, так звану іонну атмосферу. Електростатична взаємодія іонів із їхніми іонними атмосферами впливає на властивості електроліту: іони виявляються не цілком вільними у своєму русі, і всі властивості електроліту, що залежать від їхньої кількості, виявляються слабкіше, ніж варто було б очікувати у разі повної дисоціації електроліту за умов, що іони не взаємодіють між собою.

Ефект цієї взаємодії залежить від величини радіуса іонної атмосфери та іонної сили розчину, яка визначається як половина суми добутку квадратів зарядів іонів на їхню концентрацію:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2,$$

де  $c_i$  – концентрації;

$z_i$  – заряди відповідних іонів.

Отже, всі властивості не дуже розведеного розчину електроліту, що залежать від концентрації іонів, виявляються дещо слабкіше і вказують на зменшення ефективної концентрації електроліту. Тому для характеристики властивостей розчинів електролітів користуються поняттям не концентрації іонів, а їхньої *активності*. Активність іонів – це величина, у разі підставлення якої замість концентрацій у рівняння закону дії мас, останнє стає справедливим за будь-яких концентрацій розчину електроліту. Іншими словами *активність* іонів – це їхня ефективна, умовна концентрація, яка пов'язана з фактичною концентрацією рівнянням

$$a = fC,$$

де  $a$  – активність іона;

$c$  – фактична концентрація;

$f$  – коефіцієнт активності (вносить поправку на взаємодію певного іона з навколишнім середовищем).

Для дуже розведених розчинів  $f \approx 1$  і  $a = c$ .

Коефіцієнт активності можна розрахувати за рівнянням:

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I},$$

де  $z$  – заряд іона;

$I$  – іонна сила розчину.

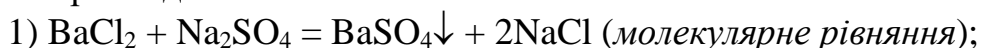
Для того, щоб встановити напрям перебігу реакцій за участі електролітів в розчині, рівняння хімічних реакцій подають в іонному (іонно-молекулярному) вигляді. В іонно-молекулярних рівняннях сильні електроліти записують у іонному вигляді, а слабкі електроліти і електроліти середньої сили, нерозчинні і газоподібні речовини – в молекулярному вигляді.

Під час складання таких рівнянь спочатку необхідно написати молекулярне рівняння, потім повне іонно-молекулярне і скорочене іонно-молекулярне рівняння (скоротити однакові іони в обох частинах). В іонно-молекулярному рівнянні повинен зберігатися баланс зарядів. За скороченими іонно-молекулярними рівняннями можна встановити, які саме іони та молекули беруть участь у реакції і напрям перебігу реакції.

Реакції, в результаті яких відбувається зв'язування іонів з утворенням слабого електроліту, осаду, газоподібної речовини протікають практично до кінця. Кожному скороченому іонно-молекулярному рівнянню може відповідати декілька молекулярних рівнянь.

Під час складання молекулярного рівняння за даним скороченим іонно-молекулярним рівнянням необхідно врахувати, що кожному іону в іонно-молекулярному рівнянні повинен відповідати сильний електроліт в молекулярному рівнянні. Тому під час переходу від скороченого до повного іонно-молекулярного рівняння до кожного іона необхідно додати такі протилежно заряджені іони, щоб цій парі відповідав сильний електроліт.

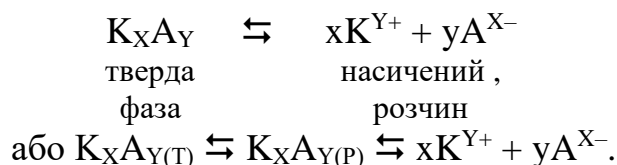
Наприклад:



- 2)  $\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$  (повне іонно-молекулярне рівняння);
- 3)  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$  (скорочене іонно-молекулярне рівняння);
- 4)  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  (молекулярне рівняння);
- 5)  $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  (повне іонно-молекулярне рівняння);
- 6)  $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$  (скорочене іонно-молекулярне рівняння);
- 7)  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$  (молекулярне рівняння);
- 8)  $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$  (повне іонно-молекулярне рівняння);
- 9)  $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$  (скорочене іонно-молекулярне рівняння).

### 9.5 Добуток розчинності

Поняття «добуток розчинності» пов'язане з розчинами малорозчинних сильних електролітів. Більшість малорозчинних електролітів в дуже розведених розчинах дисоціюють повністю, тобто їх можна розглядати як сильні електроліти. Тому всі наведені нижче міркування стосуються не тільки розчинів солей, але й розчинів основ, таких як  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  тощо. За постійної температури в насиченому розчині малорозчинного електроліту встановлюється рівновага між твердою фазою та іонами в розчині:



З урахуванням повної дисоціації електроліту:



Застосуємо до цієї рівноваги закон діючих мас та напишемо вираз для константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{K}^{Y+}]^x \cdot [\text{A}^{X-}]^y}{[\text{K}_x\text{A}_{y(\text{T})}]}$$

Концентрація твердої фази  $[\text{K}_x\text{A}_{y(\text{T})}] = \text{const}$ , тому

$$K \cdot [\text{K}_x\text{A}_{y(\text{T})}] = [\text{K}^{Y+}]^x \cdot [\text{A}^{X-}]^y = \text{ДР} = \text{const}$$

За постійної температури в насиченому розчині добуток рівноважних концентрацій (або активності) іонів, на які дисоціює електроліт, з урахуванням ступенів, відповідних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні дисоціації, є

незмінним. Його називають **добутком розчинності (ДР)** малорозчинного електроліту.

Значення  $ДР$  – довідникова величина, яка характеризує здібність електроліту розчинятися. Чим менше значення  $ДР$ , тим гірше розчиняється сполука. Під час додавання в розчин надлишку іонів  $K^{Y+}$  або  $A^{X-}$  випадє додаткова кількість осаду, зміняться концентрації іонів в розчині (зміщення рівноваги дисоціації вліво за принципом Ле Шательє), але величина  $ДР$  залишиться постійною за незмінної температури.

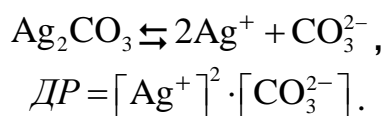
**Умовою утворення осаду є перевищення добутку концентрації утворених іонів над величиною добутку розчинності:  $c^x(K^{Y+}) \cdot c^y(A^{X-}) > ДР$ .** Якщо в розчині  $c^x(K^{Y+}) \cdot c^y(A^{X-}) < ДР$  осад не утворюється, електроліт буде розчинятися доти, поки добуток концентрації іонів не зрівняється зі значенням  $ДР$ .

Розчинність  $S$ , що дорівнює молярній концентрації речовини в насиченому розчині, і добуток розчинності  $ДР$  малорозчинного електроліту взаємопов'язані. Рівноважні молярні концентрації іонів насиченого розчину пов'язані з розчинністю співвідношеннями:

$$\begin{aligned} [K^{Y+}] &= x \cdot S \text{ моль/л;} \\ [A^{X-}] &= y \cdot S \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

$$\text{Отже: } ДР = (x \cdot S)^x \cdot (y \cdot S)^y.$$

Для того, щоб визначити розчинність солі в моль/л, треба написати рівняння дисоціації солі. Розглянемо дисоціацію аргентум карбонату:



Якщо концентрація  $Ag_2CO_3$  була  $S$  моль/л, то  $[Ag^+] = 2 \cdot S$  моль/л, а  $[CO_3^{2-}] = S$  моль/л, тоді

$$ДР = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3; \quad S = \sqrt[3]{\frac{ДР}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

За умови, що  $M(Ag_2CO_3) = 276$  г/моль,  $S = 0,67 \cdot 10^{-4} \cdot 276 = 1,85 \cdot 10^{-2}$  г/л.

Щоб визначити, чи буде утворюватися осад аргентум карбонату за концентрацій іонів, наприклад,  $c(Ag^+) = 5 \cdot 10^{-10}$  моль/л;  $c(CO_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, треба розрахувати **добуток концентрації іонів (ДК)**:

$$ДК = (5 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-22} < ДР - \text{осад не випадє.}$$

Добуток розчинності дозволяє визначити умови утворення і розчинення осаду. Якщо добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині

дорівнює  $DP$  малорозчинного електроліту, то гетерогенна система знаходиться у стані рівноваги:



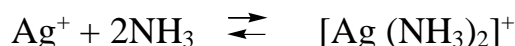
$$DP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

Малорозчинний електроліт випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій іонів більший за значення  $DP$ :

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] > DP_{AgCl}.$$

Оскільки  $DP$  за певної температури є сталою величиною, то підвищення концентрації одного з іонів, на які дисоціює сполука, призводить до зменшення концентрації іншого. Якщо до насиченого розчину  $AgCl$  додати розчин сполуки, яка містить іон  $Ag^+$  або  $Cl^-$ , то рівновага  $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$  порушується і згідно з принципом Ле Шательє зміщується ліворуч, тобто з розчину почне випадати  $AgCl$ .

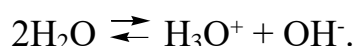
Зі свого боку, осад розчиняється, коли один з його іонів утворює малорозчинну сполуку, слабкий електроліт, комплексний іон або бере участь у реакції окиснення-відновлення. Якщо до гетерогенної системи, яка складається з осаду  $AgCl$  і насиченого розчину його іонів, додати концентрований розчин  $NH_3$ , то внаслідок комплексоутворення



зменшується концентрація катіонів  $Ag^+$  у розчині, що спричиняє додаткове розчинення осаду. Це має велике практичне значення в процесах осаджування, розчинення, висолювання в аналітичній хімії та хімічній технології.

## **9.6 Дисоціація води. Водневий показник (рН). Кислотно-основні індикатори. Буферні розчини**

Чиста вода є слабким електролітом, який незначною мірою проводить електричний струм. Насправді, за температури  $+22^\circ C$  її ступінь електролітичної дисоціації дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-9}$ , тобто дисоціює тільки одна молекула з 555 000 000 молекул води. Однією з причин такої незначної дисоціації води є те, що цей процес пригнічується дією водневих зв'язків, які типові для води. Дисоціацію води можна записати таким чином:



Для спрощення і зручності рівняння записують у такому вигляді:



Застосувавши до цієї рівноваги закон діючих мас, маємо:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]},$$

де  $K_d$  – константа електrolітичної дисоціації води, яка дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-16}$ .

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Оскільки ступінь дисоціації води – дуже маленька величина, то практично  $[H_2O] = \text{const}$  (кількість дисоційованих молекул не враховують).  $[H_2O] = 1\,000 / 18 = 55,56$  (моль/л), тоді  $K_d \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$ . Таким чином,

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

Добуток концентрації іонів водню і гідроксид-іонів за сталої температури є сталою величиною, яку називають іонним добутком води  $K_{H_2O}$ :

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

За кімнатної температури нейтральні розчини мають однакову концентрацію:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л та  $K_{H_2O} = 10^{-14}$ . Таке ж саме значення  $K_{H_2O}$  мають за такої самої температури і водні розчини кислот і основ. Тому, якою б не була концентрація іонів гідрогену, концентрація гідроксид-іонів не матиме нульового значення, і навпаки. Це дає змогу розрахувати концентрацію  $[H^+]$  або  $[OH^-]$ , якщо одна з цих величин відома:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}; \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^]}.$$

У чистій воді  $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

У кислому розчині  $[H^+] > [OH^-]$ , тобто  $[H^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, \dots$  моль/л.

У лужному розчині  $[H^+] < [OH^-]$ , тобто  $[H^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, \dots$  моль/л.

Проте записувати концентрацію іонів  $H^+$  або  $OH^-$  через від'ємний ступінь не зовсім зручно. Ось чому кислотні властивості розчинів датський біохімік С. Серенсен (1909 р.) запропонував характеризувати величиною *водневого показника рН*, який визначають за співвідношенням:

$$pH = -\lg[H^+].$$

Аналогічно концентрацію гідроксид-іонів характеризують *гідроксидним показником*:

$$pOH = -\lg[OH^-];$$
$$pH + pOH = 14.$$

Відповідно у чистій воді  $pH = pOH = 7$  (нейтральне середовище).

У кислому розчині  $pH < 7$ , а  $pOH > 7$ .

У лужному розчині  $pH > 7$ , а  $pOH < 7$ .

Розчини, значення рН яких містяться в інтервалі від 0 до 3, належать до сильноокислих; у разі рН = 4–6 – слабоокисле середовище. Слаболужні розчини мають рН = 8–10, а сильнолужні – рН = 11–14.

Розчини, в яких  $[H^+] > 1$  моль/л, мають негативні значення рН. Так, якщо  $[H^+] = 2$  моль/л, то рН = -0,3.

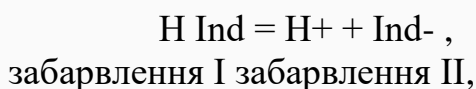
Якщо  $[H^+] < 10^{-14}$  моль/л, то рН > 14. Зокрема, якщо  $[H^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$ , то рН = 14,3.

У разі розчинів сильних електролітів замість концентрації користуються активністю, тому за необхідності більш точних розрахунків у таких розчинах варто визначати не рН, а  $p_a(H^+)$ :

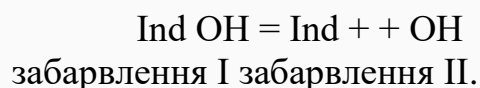
$$p_a(H^+) = -\lg a(H^+) = pH - \lg \gamma(H^+).$$

Виміряти рН можна потенціометричним методом за допомогою скляних електродів, потенціал яких змінюється залежно від активності катіонів  $H^+$  в розчині. Приблизне значення рН можна визначити за допомогою кислотно-основних індикаторів. *Кислотно-основні індикатори* – це речовини, які змінюють забарвлення залежно від рН розчину. Індикатори – це слабкі основи або кислоти (барвники органічного походження), які зі зміною рН розчину змінюють свою структуру й відповідно забарвлення.

Наприклад:



або



### Найчастіше використовувані індикатори:

1) тимоловий синій (червоний – жовтий):

– перша зміна в разі рН = 1,2 ÷ 2,8;

– друга зміна (жовтий – синій): рН = 8 ÷ 9,6;

2) метиловий оранжевий (червоний – жовтий): рН = 3,2 ÷ 4,4;

3) бромкрезоловий зелений (жовтий – синій); рН = 3,8 ÷ 5,4;

4) метиловий червоний (жовтий – червоний); рН = 4,8 ÷ 6,0;

5) бромтимоловий синій (жовтий – синій); рН = 6,0 ÷ 7,6;

6) тимоловий червоний (жовтий – червоний); рН = 6,8 ÷ 8,4;

7) фенолфталеїн (безбарвний – рожевий); рН = 8,2 ÷ 10.

Кожний індикатор має певний інтервал рН, у якому його забарвлення змінюється. Цей інтервал називається інтервалом переходу індикатора. Якщо інтервал переходу знаходиться в межах рН < 7, індикатор може використовуватися для визначення кислотного середовища (метиловий оранж), якщо рН > 7 – для визначення лужного середовища (фенолфталеїн).

Індикатори змінюють забарвлення в дуже вузькому інтервалі рН, тому найчастіше використовують **універсальний індикатор** – це суміш індикаторів, яка дає поступову зміну забарвлення в широкому діапазоні рН. За забарвленням розчину можна приблизно визначити значення рН.

Вивчення рН розчинів має велике практичне значення в хімії, біології, медицині, харчовій промисловості, сільському господарстві тощо.

**Буферні розчини.** У хімії, біології, медицині, у промисловому виробництві для перебігу тих або інших процесів часто потрібно забезпечувати сталість значень рН. Для забезпечення сталого значення рН використовують буферні розчини.

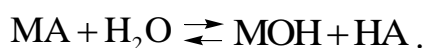
*Буферними* називають розчини, рН яких практично не змінюється від додавання до них невеликих кількостей сильної кислоти або лугу, а також під час розведення. Найпростіший буферний розчин – це суміш слабкої кислоти і солі, що має з цією кислотою загальний аніон (наприклад, суміш оцтової кислоти  $CH_3COOH$  і ацетату натрію  $CH_3COONa$ ), або суміш слабкої основи і солі, що має з цією основою загальний катіон (наприклад, суміш гідроксиду амонію  $NH_4OH$  з хлоридом амонію  $NH_4Cl$ ).

Кожен буферний розчин має певну буферну ємність. *Буферна ємність* визначається кількістю еквівалентних мас кислоти (лугу), яку необхідно додати, щоб величина рН 1 л буферного розчину змінилась на одиницю.

## 9.7 Гідроліз солей

Взаємодія речовини з водою, яка призводить до сполучення складових частин речовини зі складовими частинами води називається гідролізом (гідроліз у перекладі означає «розкладання водою»). Гідролізуватися можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо. У водних розчинах відбувається реакція взаємодії між іонами солі й води. У результаті такої взаємодії один з іонів води ( $H^+$  або  $OH^-$ ) зв'язується іонами солі в слабо дисоційовану частинку або важко розчинну речовину, а другий іон води накопичується в розчині і надає йому кислу або лужну реакцію.

*Процес обмінної взаємодії іонів солі й води, внаслідок чого рівновага електrolітичної дисоціації води порушується (змінюється рН середовища), називається гідролізом. Наслідком гідролізу є утворення слабого електrolіту.* Гідроліз відбувається по-різному, залежно від ступеня кислоти та основи, з яких утворилася сіль:



Процес гідролізу – це процес зворотній, тому для нього можна визначити константу рівноваги  $K$  або константу гідролізу солі  $K_{\Gamma}$ :

$$K = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Оскільки  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$  для розведених розчинів, то з цього випливає:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_{\Gamma}, \quad K_{\Gamma} = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}]}$$

**Значення  $K_{\Gamma}$  солі характеризує здатність цієї солі до гідролізу: чим більше  $K_{\Gamma}$ , тим більшою мірою сіль підлягає гідролізу.**

Залежно від сили вихідних кислоти і основи солі можна розподілити на чотири типи:

1. Солі, що утворені сильною основою і слабкою кислотою:  $\text{NaCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ .

2. Солі, що утворені слабкою основою і сильною кислотою:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

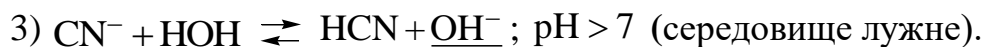
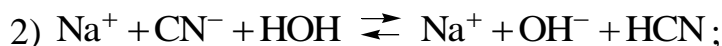
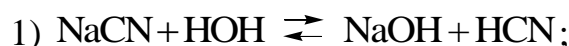
3. Солі, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою:  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ .

4. Солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CsBr}$ .

Солі першого-третього типів зазнають гідролізу, солі четвертого типу – ні.

Розглянемо гідроліз солей кожного типу.

**Гідроліз за аніоном.** Солі, що утворені *слабкими кислотами і сильними основами*, гідролізуються за аніоном:



Отже,  $\text{CN}^-$  як іони слабкої кислоти взаємодіють з водою, відтягують від неї Гідроген і утворюють слабкий електроліт (ціанідну кислоту). Таким чином, під час гідролізу солі, що утворена слабкою кислотою і сильною основою, у *реакцію з водою вступає тільки аніон*.

Водні розчини солей, утворених слабкими кислотами і сильними основами, мають лужну реакцію середовища ( $\text{pH} > 7$ ).

Для такого типу солей константу гідролізу визначають за рівнянням

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]},$$

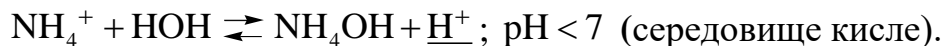
$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}}},$$

де  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  – іонний добуток води;

$K_{\text{к-ти}}$  – константа дисоціації слабкої кислоти HCN.

Чим більш слабкою буде кислота, тим сильніше її солі зазнають гідролізу.

**Гідроліз за катіоном.** Солі, що утворені слабкими основами і сильними кислотами, гідролізуються за катіоном:



У реакцію з водою вступає тільки катіон. Водні розчини солей, утворених слабкими кислотами і сильними основами, мають кислу реакцію середовища ( $\text{pH} < 7$ ).

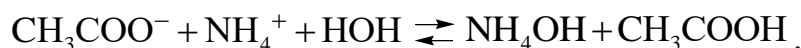
Для такого типу солей константу гідролізу визначають за рівнянням

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}},$$

де  $K_{\text{осн}}$  – константа дисоціації слабкої основи  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Чим більш слабка основа, тим більшою мірою зазнають гідролізу солі, утворені нею.

**Гідроліз за катіоном і аніоном (спільний гідроліз).** Солі, утворені слабкими основами і слабкими кислотами, гідролізуються і за катіоном, і за аніоном. Гідроліз може відбуватися значною мірою:



У реакцію з водою вступає і катіон, і аніон.  $\text{pH} \sim 7$  (основа і кислота, якими утворена сіль, близькі за силою), тому немає надлишку ні іонів  $[\text{H}^+]$ , ні іонів  $[\text{OH}^-]$ .

Для такого типу солей константу гідролізу визначають за рівнянням

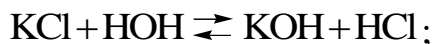
$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}},$$

де  $K_{\text{к-ти}}$  – константа дисоціації слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,

$K_{\text{осн}}$  – константа дисоціації слабкої основи  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

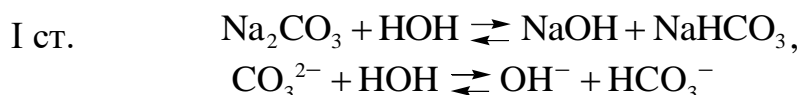
Чим більш слабкі кислота і основа, тим більше буде  $K_{\Gamma}$  і тим більшою мірою сіль зазнає гідролізу.

**Сіль, утворена сильною основою і сильною кислотою, гідролізу не зазнає:**

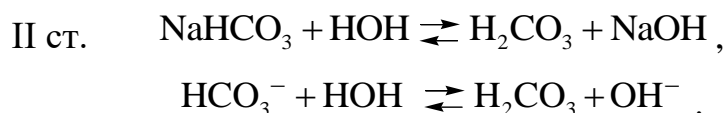


Процес гідролізу солей, які утворені сильною основою і сильною кислотою, зведений до процесу дисоціації молекул води гідролізу, що не відбувається. Таким чином, солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою гідролізу не зазнають, тому що рівновага між недисоційованими молекулами та іонами води не порушується.

Гідроліз солей, що утворені слабкою багатоосновною кислотою або слабкою багатокислотною основою, перебігає поступово у декілька стадій:



$$K_{(I)\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(II)\text{H}_2\text{CO}_3}}.$$

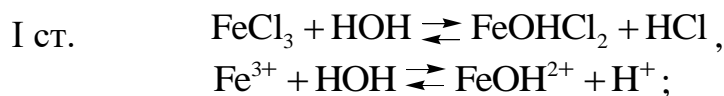


$$K_{(II)\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(I)\text{H}_2\text{CO}_3}},$$

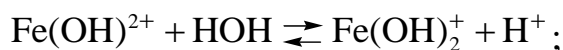
де  $K_{(I)\text{H}_2\text{CO}_3}$  і  $K_{(II)\text{H}_2\text{CO}_3}$  – константи дисоціації карбонатної кислоти за першим і другим ступенем.

$$K_{(I)\text{H}_2\text{CO}_3} > K_{(II)\text{H}_2\text{CO}_3}, \text{ відповідно } K_{(I)\Gamma} > K_{(II)\Gamma}.$$

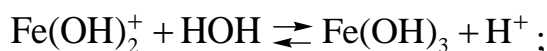
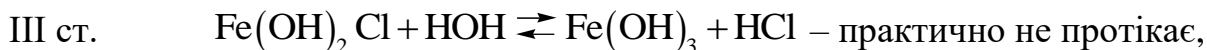
Тому гідроліз за першим ступенем відбувається частіше, ніж за другим. Гідроліз за третім ступенем проблематичний:



$$K_{(I)\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(III)\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$

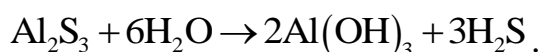


$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{Fe(OH)}_3}}.$$



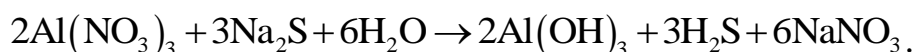
$$K_{(\text{III})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{Fe(OH)}_3}}.$$

**Повний гідроліз.** Для повного протікання гідролізу потрібно, щоб сіль була утворена дуже слабкою кислотою і дуже слабкою основою. Крім того, бажано, щоб один із продуктів гідролізу йшов за сферою реакції у вигляді газу. (Малорозчинні речовини, що залишаються в контакті з розчином, не зникають зі сфери реакції, оскільки все одно якоюсь мірою розчиняються). Тому повного гідролізу зазнають зазвичай солі газоподібних або нестійких кислот: сульфідної, карбонатної. Солі, які повністю гідролізуються (карбонати, сульфідні алюмінію, хрому (III), заліза (III)) не можна отримати реакціями обміну у водних розчинах). Замість очікуваних продуктів у результаті реакції ми отримуємо продукти гідролізу. Гідроліз ускладнює перебіг багатьох інших реакцій обміну. Так, під час взаємодії карбонату натрію із сульфатом міді в осад зазвичай випадає основний карбонат міді  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . У таблиці розчинності для солей, що повністю гідролізуються, стоїть ризика. Прикладом такої солі є сульфід алюмінію:



Гідроліз перебігає в одну стадію і до кінця (повний гідроліз), тому що гідроліз катіона і аніона підсилюється один одним, і рівновага зміщується в бік утворення кінцевих продуктів.

Важливим є процес посилення гідролізу в результаті реакції обміну між солями. Наприклад:



Мала б утворитися сіль – сульфід алюмінію, але гідроліз такої солі відбувається до кінця, тому в реакції обміну утворюються одразу продукти гідролізу солі:  $\text{Al(OH)}_3$  і  $\text{H}_2\text{S}$ . Для подібних солей у таблиці розчинності стоїть ризика.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу. Ступінь гідролізу  $h$  виражає частку гідролізованих молекул і може бути виражена відношенням кількості молів солі, що зазнали гідролізу, до загальної кількості

молів солі, або відношенням концентрації солі, що зазнала гідролізу  $c_r$ , до концентрації розчиненої солі  $c$ :  $h = \frac{c_r}{c}$ . Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину. Із розведенням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу зростає. Повніше характеризує гідроліз константа гідролізу  $K_r$ .

Величина константи гідролізу  $K_r$  залежить від величини константи дисоціації відповідного слабкого електроліту і для такого:

$$1) \text{ гідролізу за аніоном: } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}}};$$

$$2) \text{ гідролізу за катіоном: } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}};$$

$$3) \text{ гідролізу за катіоном і аніоном: } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}}.$$

Якщо гідроліз солі відбувається у дві стадії, то константу гідролізу за першою стадією розраховують за відповідним рівнянням:

$$K_{(I)\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(II)\text{к-ти}}} \text{ або } K_{(I)\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(II)\text{осн}}},$$

а за другою стадією

$$K_{(II)\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(I)\text{к-ти}}} \text{ або } K_{(II)\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(I)\text{осн}}},$$

де  $K_{(I)\text{к-ти}}$  і  $K_{(II)\text{к-ти}}$ ,  $K_{(I)\text{осн}}$  і  $K_{(II)\text{осн}}$  – константи дисоціації за першим і другим ступенем, відповідно, кислоти (у випадку гідролізу за аніоном) або основи (у випадку гідролізу за катіоном).

Оскільки константи дисоціації кислот і основ за першим ступенем зазвичай значно більші ніж константи дисоціації за другим ступенем, то  $K_{(II)\Gamma} \ll K_{(I)\Gamma}$ . Тому в приблизних розрахунках, що пов'язані з гідролізом солей слабких багатоосновних кислот або слабких багатокислотних основ, можна брати до уваги тільки гідроліз за першою стадією.

Величини  $K_r$  і ступеня гідролізу  $h$  пов'язані між собою співвідношенням, що аналогічне до закону розведення Оствальда:

$$K_r = h^2c/(1 - h),$$

а у разі малих значень  $h$ :  $K_r = h^2c$ .

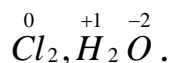
Тобто, ступінь гідролізу тим більша, чим нижча концентрація розчину. Гідроліз – процес ендотермічний, тому константа гідролізу і, відповідно, ступінь гідролізу з підвищенням температури збільшуються.

## ТЕМА 10 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

### 10.1 Ступінь окиснення елементів

Хімічні зв'язки між атомами різних елементів несиметричні. У молекулах складних речовинах наявні зазвичай полярні ковалентні зв'язки. В іонних сполуках ця нерівномірність розподілу електронів максимальна – під час утворення речовин з іонним зв'язком валентні електрони практично повністю переходять від атома одного елемента до атома іншого елемента. Нерівномірність розподілу електронів між атомами в сполуках дістала назву окислюваності. При цьому елемент, електрони якого зміщуються до атомів іншого елемента, виявляє позитивну окислюваність. Елемент, до атомів якого зміщуються електрони, проявляє негативну окислюваність. Для обліку перерозподілу електронної щільності, який відбувається в процесі окисно-відновної реакції, впроваджується поняття ступеня окиснення.

**Ступінь окиснення** – це умовний заряд, якого набув би атом у молекулі, за умови, що електронні пари, які здійснюють хімічних зв'язок, повністю зміщені в бік більш електронегативного атома. Ступінь окиснення, на відміну від валентності, може мати позитивне, негативне і нульове значення. Це значення зі знаком плюс чи мінус перед арабською цифрою зазначається над символом елемента. Наприклад:



### Правила визначення ступеня окиснення

1. Алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів у молекулі має дорівнювати нулю, а у складному іоні – заряду іона.

2. Ступінь окиснення атомів у простих речовинах дорівнює нулю.

3. Ступінь окиснення металів у сполуках завжди позитивний.

Певні метали мають **сталий ступінь окиснення**:

– Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (лужні метали) в усіх сполуках мають ступінь окиснення **+1**;

– Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (лужно-земельні) та Zn мають ступінь окиснення **+2**; у Al **+3**.

– інші метали мають змінний ступінь окиснення:  $FeO^{+2 -2}$   $Fe_2O_3^{+3 -2}$ .

4. Водень у більшості сполук має ступінь окиснення **+1**. Винятки – гідриди металів, де водень має ступінь окиснення **-1**: NaH, CaH<sub>2</sub>

5. Ступінь окиснення фтору – завжди **-1**.

6. Кисень у більшості сполук має ступінь окиснення **-2**.

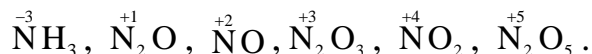
Винятки:  $H_2O_2^{+1 -1}$   $BaO_2^{+2 -1}$   $OF_2^{+2 -1}$ .

7. Ступінь окиснення металів у солях рахується за зарядом кислотного залишку.

8. Ступінь окиснення атома, який утворює простий іон (складається з одного атома) дорівнює заряду цього іона:  $\text{Ca}^{2+}$  (заряд іона позначають праворуч від символу зі знаком плюс чи мінус після арабської цифри, а ступінь окиснення над символом). Кальцій проявляє ступінь окиснення +2.

Вищий ступінь окиснення елемента у сполуках дорівнює номеру групи періодичної системи, в якій розміщується елемент (виняток – елементи II періоду, які не мають d-підрівня – O, F, метали підгрупи міді, метали восьмої групи). Мінімальний ступінь окиснення неметалів негативний і дорівнює N-8, де N- номер групи, в якій розміщується елемент.

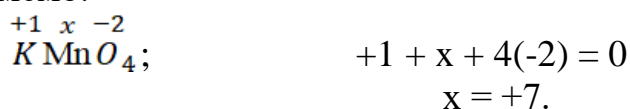
Наприклад, у азоту може бути різний ступінь окиснення в сполуках:



Найвищий ступінь окиснення дорівнює +5, а найнижчий – -3.

Враховуючи зазначені вище правила, можна розрахувати ступінь окиснення будь-якого елемента в його сполуках.

Визначимо, наприклад, ступінь окиснення мангану в  $\text{KMnO}_4$ . Позначимо ступінь окиснення мангану за  $x$ . Тоді, пам'ятаючи, що ступінь окиснення калію +1, а кисню -2, матимемо:



Визначимо ступінь окиснення хрому у складному іоні  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Позначимо ступінь окиснення хрому за  $x$ , матимемо:

$$\begin{aligned} 2x + 7(-2) &= -2; \\ 2x &= -2 + 14 = 12; \\ x &= +6. \end{aligned}$$

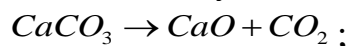
Щоб встановити ступінь окиснення елементів у сполуках, можна скористатися таблицею електронегативностей (ЕН) елементів, враховуючи, що під час утворення хімічного зв'язку електрони зміщуються до атома більш електронегативного елемента. У сполуці  $\text{PI}_3$   $\text{EN}(\text{P}) = 2,2$ ;  $\text{EN}(\text{I}) = 2,6$ , спільні електрони зміщені до атомів йоду і ступені окиснення фосфору і йоду дорівнюють відповідно +3 і -1.

Не можна плутати поняття «ступінь окиснення» і «валентність». Валентність – це кількість хімічних зв'язків, утворених атомом елемента, при цьому не береться до уваги електронегативність елемента і зміщення електронних хмар. Валентність не може бути позитивною або негативною.

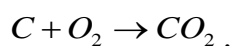
## 10.2 Загальні поняття про окисно-відновні реакції

Хімічні реакції можна поділити на два типи:

– реакції, що відбуваються без зміни ступеня окиснення:

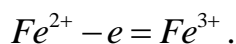
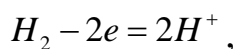
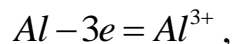


– реакції, що відбуваються зі зміною ступеня окиснення:

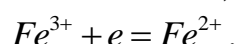
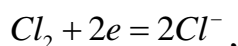
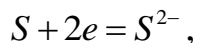


*Окисно-відновні реакції* – це реакції, які супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

*Окиснення* – це процес віддавання електронів атомом, молекулою або іоном; ступінь окиснення при цьому підвищується:

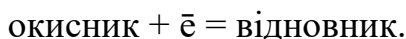
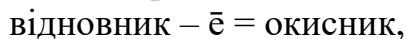


*Відновлення* – це процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном; ступінь окиснення при цьому знижується:



Атоми, молекули або іони, що віддають електрони, називають *відновниками*. Під час реакції вони окиснюються. Атоми, молекули або іони, що приєднують електрони, називають *окисниками*. Під час реакції вони відновлюються.

Окиснення завжди супроводжується відновленням; відновлення завжди пов'язане з окисненням, що можна зобразити відповідними рівняннями:



У цих реакціях кількість електронів, відданих відновником дорівнює кількості електронів, приєднаних окисником.

***Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути тільки окисниками***, тому що їхні атоми спроможні лише приймати електрони.

***Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише приймати електрони тобто бути тільки відновниками***. Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони.

*Типові окисники:*

– прості речовини з високим значенням електронегативності:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  тощо;

– сполуки, що містять атоми елементів із максимальним ступенем окиснення:  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $HNO_3$ ,  $PbO_2$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $CrO_3$ ,  $H_2SO_{4\text{конц.}}$ ,  $HClO_4$  тощо.

*Типові відновники:*

– всі метали в елементному стані:  $K$ ,  $Na$ ,  $Ba$ ,  $Ca$ ,  $Fe$ ,  $Zn$ ,  $Mn$  тощо;

– сполуки, що містять атоми елементів із мінімальним ступенем окиснення:  $HJ$ ,  $HBr$ ,  $HCl$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $KJ$ ,  $NaBr$ ,  $Na_2S$ ,  $FeSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $HNO_2$ ,  $H_2SO_3$  тощо;

– деякі неметали в елементному стані:  $H_2$ ,  $C$ ,  $S$ ,  $P$ ,  $V$  тощо.

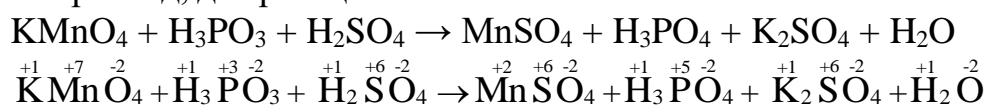
### 10.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

**Метод електронного балансу.** Будь-який окисно-відновний процес умовно можна поділити на дві напівреакції, одна з яких є реакцією окиснення, а друга – реакцією відновлення. У цих реакціях кількість електронів, які віддає відновник та приймає окисник, може бути різною, а для складання рівнянь ця кількість повинна бути однаковою. Тому під час складання окисно-відновних реакцій застосовується метод електронного балансу: для числа відданих і приєднаних електронів у напівреакціях знаходять найменше спільне кратне число, за яким легко знайти найменшу кількість молекул окислювача і відновника, які брали участь у реакції, і розставити коефіцієнти в рівнянні.

#### Правила складання рівнянь методом електронного балансу

1. Визначають ступені окиснення елементів.

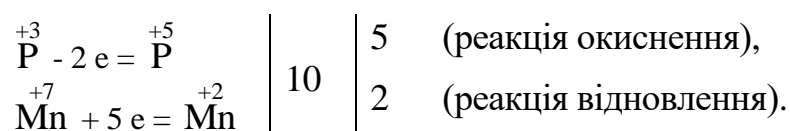
Наприклад, для реакції



2. Визначають атоми, які змінюють свій ступінь окиснення: ступінь окиснення змінюють **Mn** і **P**.

3. Записують рівняння електронного балансу, і розраховують кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4. Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників з огляду на найменше загальне кратне для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення.



5. Знайдені коефіцієнти підставляють у рівняння реакції перед відповідними формулами речовин у лівій і правій частинах:



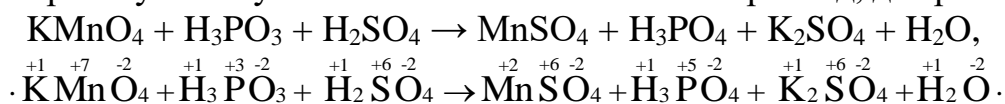
6. Підбирають коефіцієнти для решти учасників реакції:



**Метод напівреакцій** ґрунтується на складанні іонних рівнянь для процесів окиснення і відновлення з подальшим їх підсумуванням відповідно до загального рівняння, оскільки в розчинах електролітів реакції перебігають не між окремими елементами, а між іонами.

#### Правила складання окисно-відновних реакцій іонно-електронним методом (методом напівреакцій)

1. Розраховують ступені окиснення елементів. Наприклад, для реакції



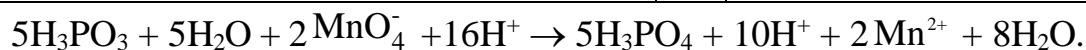
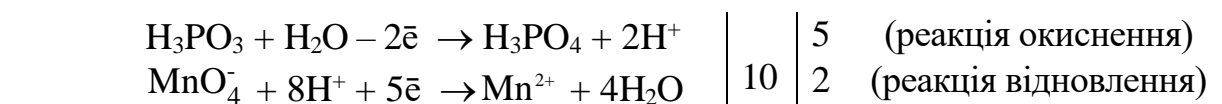
2. Записують реакцію у вигляді іонного рівняння і з'ясовують, елементи яких частинок (іонів або молекул) змінили ступінь окиснення.



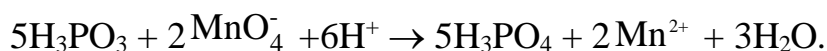
У цьому випадку змінили ступені окиснення: **P**, який входить до складу молекул  $\text{H}_3\text{PO}_3$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а також **Mn**, який входить до складу іонів  $\text{MnO}_4^-$  та  $\text{Mn}^{2+}$ .

3. Записують рівняння напівреакцій, для яких розраховують кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4. Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів додаванням множників з огляду на найменше загальне кратне для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення. А також зрівнюють кількість атомів елементів у напівреакції. **Варто пам'ятати**, що в окисно-відновних реакціях велику роль відіграє характер середовища (кисле, лужне, нейтральне). У **кислому середовищі** надлишок Оксигену в іоні забирається іонами  $\text{H}^+$ , недолік компенсується  $\text{H}_2\text{O}$ ; у **лужному і нейтральному середовищах** надлишок Оксигену в іоні забирається  $\text{H}_2\text{O}$ , недолік компенсується  $\text{OH}^-$  іонами.



Скорочуємо подібні члени рівняння і одержуємо:



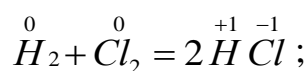
5. Записують рівняння в молекулярному вигляді, при цьому переносять знайдені коефіцієнти та проводять перевірку:



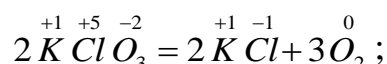
#### 10.4 Типи окисно-відновних реакцій

Усі окисно-відновні реакції поділяють на три групи:

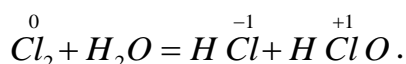
– *міжмолекулярні реакції*, у яких ступінь окиснення змінюють атоми елементів, що входять до складу різних речовин:



– *внутрішньомолекулярні реакції*, в яких атоми елементів, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу однієї сполуки (іноді це атоми одного елемента з різними ступенями окиснення);



– *реакції диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення)*, в яких атоми одного й того самого елемента з проміжним ступенем окиснення є як окисниками, так і відновниками:



## ТЕМА 11 ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

### 11.1 Порівняльна характеристика металів головних і побічних підгруп

Атоми металів зазвичай мають у зовнішньому електронному шарі 1–3 електрони. Потенціал іонізації металів має низьке значення, тому атоми металів легше віддають свої електрони, ніж приєднують їх, і перетворюються на позитивно заряджені іони.

Це означає, що ті елементи, атоми яких мають  $s^2p^6$ -конфігурацію електронів передостаннього енергетичного рівня і містять 1–2 електрони на останньому рівні, виявляють вищу металічну активність. У підгрупах активність таких металів зростає зі збільшенням протонної кількості їхніх атомів.

Так найактивнішими є метали головної підгрупи I групи. Особливо Fr. Активними металами є також елементи головної підгрупи II групи, і серед них найактивніший метал – радій.

Атоми металів побічних підгруп мають зазвичай у зовнішньому електронному шарі 1–2 електрони, а в передостанньому – більше восьми. Значення потенціалів іонізації атомів цих металів вищі, а їхня активність зі збільшенням протонної кількості зменшується. Так, найактивнішим металом побічної підгрупи I групи є мідь, найменш активним – золото.

В атомах перехідних металів електрони заповнюють внутрішні енергетичні рівні, тому утримуються ядром сильніше, ніж електрони, розміщені на останньому енергетичному рівні. Цим і пояснюється той факт, що радіуси атомів елементів побічних підгруп менші, ніж передбачалися за аналогією з атомами металів головних підгруп за нормального заповнення електронних шарів, тому й виникає різка зміна активностей металів головних і побічних підгруп.

Із відомих на сьогодні 118-ти елементів більше 80 % є металами. Слово «метали» (від грец. «*metallon*» – «шахта», «копалина»). Однак із часом наповнення терміну змінилося і тепер в нього вкладають інший зміст. *Металами називаються речовини, які за звичайних умов виявляють особливі характерні властивості: високу електропровідність, теплопровідність, від'ємний температурний коефіцієнт електричної провідності, властивість добре відбивати світлові хвилі, пластичність.*

Метали в твердому стані – кристалічні речовини з металічним типом зв'язку. У перехідних металах зв'язок між атомами частково є ковалентним. У природі метали існують переважно у вигляді сполук – оксидів, сульфідів, сульфатів, хлоридів, карбонатів, фосфатів і нітратів.

У вільному стані в земній корі трапляються лише мідь, ртуть, срібло, золото, платина.

Усі метали, крім ртуті та францію, за звичайної температури – це тверді речовини кристалічної будови. У кристалічному стані вони добре відбивають світло і тому непрозорі, мають характерний металічний блиск. Найкраще відбивають світло індій та срібло, тому їх використовують для виготовлення

дзеркал у прожекторах і рефлекторах. Майже всі метали (за винятком золота та міді) мають білий або сірий колір із різними відтінками. У порошкоподібному стані більшість металів набуває чорного або темно-сірого кольору. Усі метали добре проводять електричний струм і теплоту. Найкращі провідники електричного струму та теплоти – срібло і мідь.

Метали – пластичні речовини. Пластичність – це здатність легко змінювати форму під дією зовнішніх сил і зберігати одержану форму після припинення цієї дії. Найбільш пластичний метал – золото. З нього можна виготовляти дуже тонку фольгу і тягнути тонкі нитки. Характерні фізичні властивості металів пояснюються особливостями їхньої внутрішньої структури: наявністю «електронного газу» – валентних електронів, делокалізованих по всьому простору кристалічної ґратки, утвореної позитивними іонами металу.

Таким чином, валентні електрони, які здійснюють хімічний зв'язок, належать не конкретним атомам, а всьому кристалу. Зв'язок, утворений подібним чином, називають металевим.

## 11.2 Класифікація металів

Історично склався *геохімічний* поділ металів: *чорні* (залізо Fe, марганець Mn, хром Cr); *кольорові* – решта металів.

Насправді існує багато класифікацій металів – залежно від характерної ознаки, яка розглядається. При цьому один і той самий метал може одночасно належати до різних класифікаційних груп. З точки зору хімії найважливішою є класифікація на підставі електронної будови атомів.

**За електронною конфігурацією** валентних орбіталей метали поділяються на електронні родини:

– *s-метали* – лужні та лужноземельні метали, а також магній Mg і берилій Be;

– *p-метали* – алюміній Al, галій Ga, індій In, талій Tl (головна підгрупа III групи), германій Ge, олово Sn, свинець Pb (головна підгрупа IV групи), бісмут Bi (головна підгрупа V групи), полоній Po (головна підгрупа VI групи);

– *d-метали* – елементи побічних підгруп I–VIII груп періодичної системи;

– *f-метали* – лантаноїди і актиноїди.

Перші дві групи (*s*- і *p*-метали) іноді називають *простими* металами, а дві останні (*d*- і *f*-метали) – *перехідними*, оскільки вони виконують функцію неначе сполучної ланки між *s*- і *p*-металами і виявляють вторинну періодичність у змінюванні потенціалів іонізації, атомних радіусів, фізичних і хімічних властивостей.

**За природним походженням** (тобто за сумісним знаходженням в одних і тих мінералах, гірських породах чи рудних копалинах) метали поділяють на такі групи:

– *лужні* (літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs, францій Fr);

– *лужноземельні* (кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ba, радій Ra);

– *родина заліза* – залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni;

– *платинові* – рутеній Ru, осмій Os, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, платина Pt;

– лантаноїди – 14 металів, що стоять у періодичній системі елементів після лантану  ${}_{57}\text{La}$  – від церію  ${}_{58}\text{Ce}$  до лютецію  ${}_{71}\text{Lu}$ ;

– актиноїди – 14 металів після актинію  ${}_{89}\text{Ac}$ , починаючи від торію  ${}_{90}\text{Th}$ , і закінчуючи лоуренсієм  ${}_{103}\text{Lr}$ ;

– рідкоземельні – скандій Sc, ітрій Y, лантан La і лантаноїди.

**За характерними ознаками** з урахуванням механічних, фізичних, хімічних та інших особливостей метали поділяються на багато груп (рис.11.1):

– важкі, густина яких перевищує  $5 \text{ г/см}^3$ , наприклад: мідь Cu, цинк Zn, свинець Pb, ртуть Hg, найважчим металом є осмій ( $22,6 \text{ г/см}^3$ );

– легкі, що мають густину менше ніж  $5 \text{ г/см}^3$ , наприклад: калій K, натрій Na, магній Mg, алюміній Al, найлегший метал – літій ( $0,53 \text{ г/см}^3$ );

– легкоплавкі, температури плавлення яких не перевищують  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; до легкоплавких металів належать францій, цезій, галій, калій, натрій, олово, найлегкоплавкіший метал – ртуть Hg ( $T_{\text{плавл}} = -38,9 \text{ }^\circ\text{C}$ );

– тугоплавкі, температури плавлення яких вище ніж  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ : залізо, молібден, осмій, найтугоплавкіший метал – вольфрам W ( $T_{\text{плавл}} = 3420 \text{ }^\circ\text{C}$ );

– рідкі, вміст яких у земній корі надто низький, наприклад: літій Li, рубідій Rb, цезій Cs, молібден Mo, вольфрам W, берилій Be, цирконій Zr, гафній Hf, ванадій V, ніобій Nb, тантал Ta;

– розсіяні – метали, що не утворюють самостійних мінералів, а знаходяться у родовищах інших металів як домішки, до них належать галій Ga, талій Tl, рубідій Rb;

– благородні, які виявляють підвищену хімічну стійкість відносно окиснювальних і агресивних реагентів; благородними металами є золото Au, срібло Ag, платина Pt, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, рутеній Ru, осмій Os;

– радіоактивні – це метали, усі ізотопи яких мають радіоактивні властивості: технецій  ${}_{43}\text{Tc}$ , прометій  ${}_{61}\text{Pm}$ , полоній  ${}_{84}\text{Po}$  і всі метали з більшими, ніж у полонію атомними номерами.

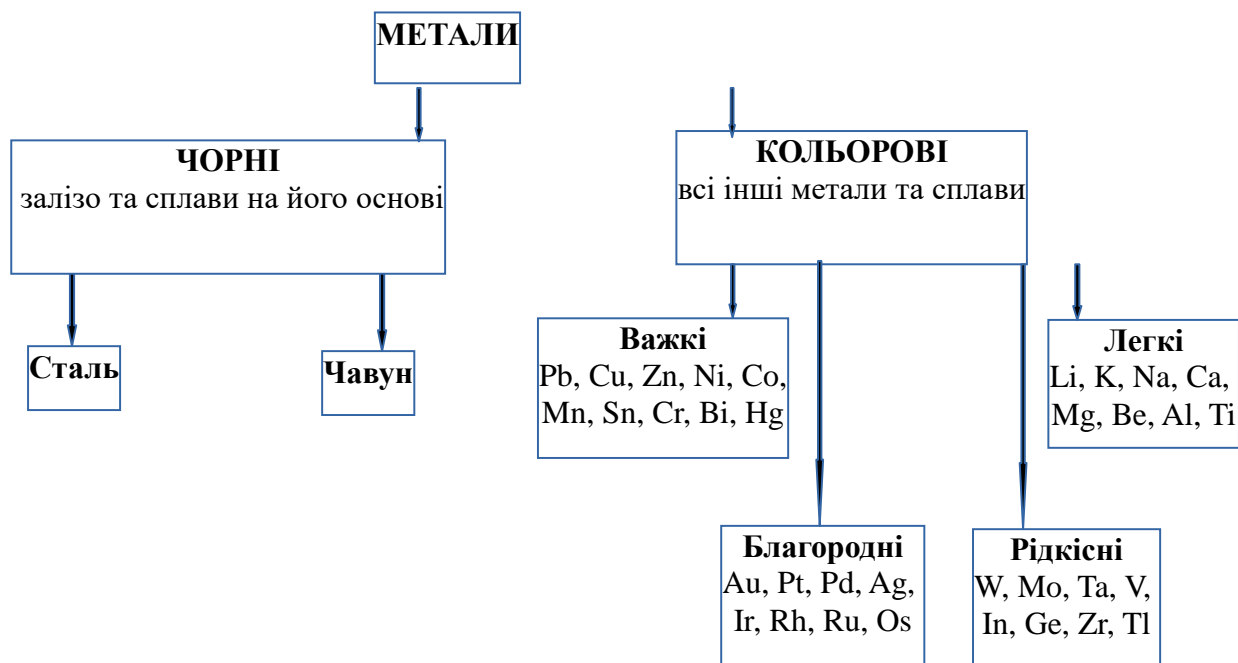
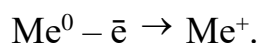


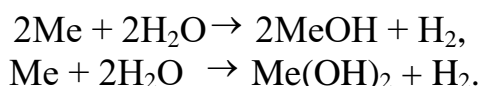
Рисунок 11.1 – Класифікація металів

### 11.3 Хімічні властивості металів

З хімічної точки зору металами називаються прості речовини, атоми яких на зовнішній оболонці містять невелику кількість електронів (1–3), мають великі ефективні радіуси, низькі значення потенціалів іонізації та високі відновлювальні властивості. Вони легко втрачають валентні електрони, перетворюючись на позитивно заряджені іони – катіони:

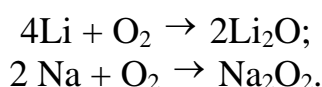


**Відношення до води.** Лужні й лужноземельні метали взаємодіють з водою. Внаслідок реакції виділяється водень і утворюються сильні основи – луги:

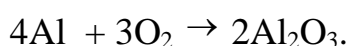


**Взаємодія з елементарними окисниками.** Завдяки великій відновній активності лужні метали взаємодіють із більшістю елементів, утворюючи бінарні сполуки, в яких неметали виявляють негативні ступені окиснення, найчастіше – мінімальні. Відносно до лужних металів всі елементи з високими електронегативностями є окисниками, зокрема й водень.

**Із киснем** тільки літій окиснюється до *оксиду*, решта лужних металів дає *перокси*

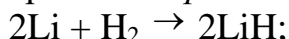


Метали, які розміщені в низці активності від магнію до водню, також взаємодіють з киснем повітря за звичайної температури, але на їхній поверхні утворюється оксидна захисна плівка, яка захищає метал від подальшої взаємодії:

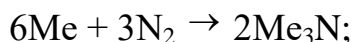


Ртуть і мідь вступають у взаємодію з киснем повітря тільки в разі нагрівання, а срібло, золото і платинові метали з киснем не реагують.

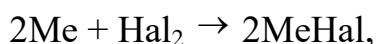
– з **воднем** лужні метали утворюють *гідриди*:



– з **азотом** – *нітриди*:

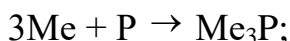


– з **галогенами** – *галіди*:

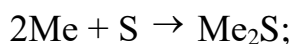


де Hal – F, Cl, Br, I;

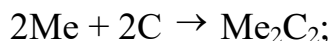
– із **фосфором** – *фосфіди*:



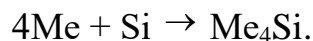
– із **сіркою** та її аналогами (Se, Te) у розплавленому стані чи в разі нагрівання – *халькогеніди*:



– із **графітом** – *карбіди*:



– із **кремнієм** – *силіциди*:



**Відношення до кислот.** Взаємодія металів із кислотами визначається положенням металів у низці електрохімічних потенціалів і самою кислотою.

За характером дії на метали кислоти умовно поділяють на дві групи:

а) кислоти «окисної дії» ( $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц),  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ );

б) кислоти «неокисної дії» ( $\text{Hгал}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (розв);  $\text{H}_3\text{PO}_4$  тощо).

У кислотах «неокисної дії» окиснювальну функцію в реакціях із металами виконує іон  $\text{H}^+$  згідно з рівнянням



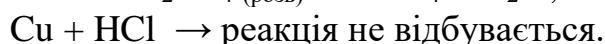
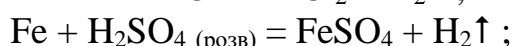
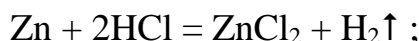
Продуктами реакції будуть відповідна сіль металу і водень. Реакція можлива, якщо:

а) електродний потенціал металу менший від потенціалу відновлення водню;

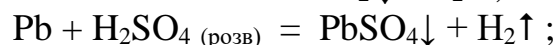
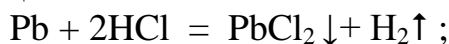
б) продуктом реакції є розчинна сіль, яка не утворює захисної плівки на поверхні металу.

За стандартних умов із такими кислотами можуть взаємодіяти всі метали, що містяться у низці активності до водню.

*Наприклад:*

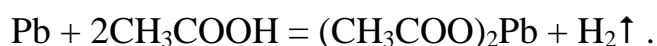


Якщо утворена сіль є нерозчинною і утворює на поверхні металу щільну плівку – осад, то настає пасивація металу і його розчинення припиняється. Цим явищем пояснюється стійкість свинцевих виробів до дії  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (розв) залізних – до дії  $\text{H}_3\text{PO}_4$  тощо:



Саме тому свинець використовується як кислотостійкий матеріал там, де можлива дія розведених хлоридної чи сульфатної кислот. Залізні деталі перед фарбуванням обробляють фосфатною кислотою (фосфатування) для створення на поверхні захисної плівки. Однак відносна стійкість свинцю до дії розведених хлоридної і сульфатної кислот не є запорукою стійкості його до дії інших кислот.

Наприклад, він порівняно легко руйнується такою слабкою кислотою, як оцтова, оскільки утворений ацетат свинцю – розчинна сіль:



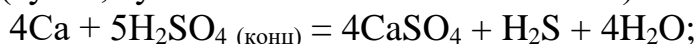
Отже, в першому наближенні з кислотами «неокисної дії» можуть реагувати метали, що стоять у низці активності до водню ( $\Phi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 < 0$ ), і солі яких не утворюють захисної плівки на поверхні металу. Незважаючи на те, що теоретично метал може вступати у взаємодію з будь-яким окисником, якщо  $\Phi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 < 0$ , є низка реакцій, які насправді не відбуваються. До таких реакцій належать насамперед реакції взаємодії лужних і лужноземельних металів із розведеними розчинами кислот і солей. Лужні і лужноземельні метали взаємодіють із водою, концентрація якої у розчині є значно вищою, ніж кислоти чи солі. Тому ймовірнішим є у цьому випадку взаємодія металу з водою, ніж витиснення водню з кислоти чи менш активного металу з його солі.

До кислот «окисної дії» належать ті кислоти, в яких окиснювальна функція кислототворного елемента переважає над окисною функцією іонів  $\text{H}^+$ .

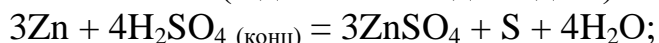
До «окиснювальних» кислот належать нітратна ( $\text{HNO}_3$ ) будь-якої концентрації, сульфатна ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) концентрована, селенатна ( $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ), хроматна ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), перманганатна ( $\text{HMnO}_4$ ), перхлоратна ( $\text{HClO}_4$ ) і низка інших. Найпоширенішими у використанні є нітратна і сульфатна кислоти. Як приклади, розглянемо взаємодію металів саме з цими кислотами.

Під час взаємодії металів із концентрованою сульфатною кислотою відновлюється не атом водню кислоти, а атом сірки до  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$  або  $\text{SO}_2$ , залежно від активності металу:

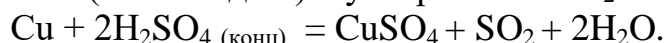
– активні метали (лужні, лужно-земельні метали та магній) – виділяється  $\text{H}_2\text{S}$ :



– метали середньої активності (від алюмінію до водню) – виділяється  $\text{S}$ :



– малоактивні метали (після водню) – утворюється  $\text{SO}_2$ :



Нітратна кислота незалежно від концентрації взаємодіє з металами з утворенням різних продуктів відновлення  $\text{HNO}_3$ . Водень не виділяється! Склад продуктів залежить від концентрації  $\text{HNO}_3$  і активності металу:

– під час взаємодії  $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$  з активними металами  $\text{N}^{+5}$  відновлюється до  $\text{N}_2\text{O}$ :



– під час взаємодії з малоактивними важкими металами – до  $\text{NO}_2$ :

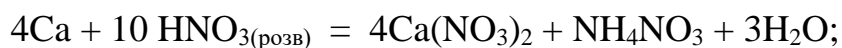


(за звичайних умов такі метали, як  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  та деякі інші з концентрованою азотною кислотою не реагують);

+5

+3

– під час взаємодії  $\text{HNO}_3(\text{розв})$  з активними металами N відновлюється до N ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ):



– під час взаємодії з малоактивними важкими металами – до NO:



**Відношення до солей.** Взаємодія металів із солями визначається положенням металів у низці електрохімічних потенціалів. Лужні метали, які розміщуються на самому початку низки напруг, належать до найбільш активних відновників, тому під час внесення їх у водні розчини солей малоактивних металів вступають у взаємодію не з самою сіллю, а з водою, що міститься у розчині.

## ТЕМА 12 ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

### 12.1 Окисно-відновні електродні потенціали. Рівняння Нернста

Розрізняють дві основні групи провідників електричного струму:

*провідники першого роду*, електрична провідність яких обумовлена електронами (метали та їхні сплави) і *провідники другого роду*, які мають іонну провідність (водні розчини солей, кислот, лугів).

Якщо занурити металеву пластинку (електрод) у розчин солі цього металу, катіони металу, які знаходяться в поверхневому шарі електрода, гідратуються полярними молекулами води і переходять у розчин. В результаті поверхня металу набуває надлишкового негативного заряду. Виникає електростатичне притягування між катіонами металу, які перейшли в розчин, і поверхнею металевої пластинки. У системі встановлюється динамічна рівновага: розчинення іонів металу не припиняється, а протікає з тією самою швидкістю, як і зворотний процес – виділення катіонів із розчину. На межі «метал – розчин» утворюється подвійний електричний шар, а граничну різницю потенціалів називають електродним потенціалом металу. Таким чином, електродний потенціал металу – це різниця електростатичних потенціалів на межі між металом та розчином електроліту.

Метал, занурений у розчин солі цього металу називають **електродом**, а різку зміну потенціалу на межі розподілу між металом і розчином називають **електродним потенціалом**.

Абсолютне значення електродного потенціалу виміряти неможливо, оскільки використання будь-яких вимірювальних приладів неминуче призводить до появи нової контактної різниці потенціалів. Тому необхідно мати еталонний електрод, щоб відносно нього вимірювати електродні потенціали усіх електрохімічних систем. З цією метою створені електроди порівняння, важливішим серед яких є стандартний водневий електрод, потенціал якого прийнято вважати рівним нулю. Стандартний водневий електрод – це платина пластинка, яка вкрита поруватою платиною і занурена в розчин сульфатної кислоти з активною концентрацією іонів



$R$  – газова стала,  $R = 8,314$  Дж/(К·моль);

$T$  – температура в К;

$F$  – число Фарадея,  $F = 96\,500$  Кл/моль;

$z$  – кількість електронів, що беруть участь в елементарному електрохімічному процесі (наприклад,  $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightarrow \text{Me}$ );

$c(\text{Me}^{z+})$  – концентрація іонів металу в розчині, моль/л.

За умов  $T = 298$  К ( $t = 25$  °С) множник перед логарифмом  $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$  В.

Тому маємо:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg c(\text{Me}^{z+}),$$

або 
$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{z+}].$$

Послідовність розміщення металів у порядку зростання стандартних електродних потенціалів, якому відповідає зменшення електрохімічної активності металів, називається *електрохімічною низкою напруг металів*.

На відміну від періодичної системи елементів низка напруг не дає всебічної характеристики властивостей металів, а визначає лише окисно-відновну здатність системи «метал – іон металу» за стандартних умов.

З аналізу електрохімічної низки напруг металів випливає декілька важливих висновків:

– чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу металу (чим ближче знаходиться метал до початку низки), тим вища відновлювальна здатність атомів металу і нижча окиснювальна здатність його іонів;

– метали, які розміщені в низці електрохімічних потенціалів до Гідрогену, здатні витіснити його з кислот-неокисників;

– кожен метал має властивість витіснити всі наступні метали з водних розчинів їхніх солей (окрім лужних і лужно-земельних металів);

– водень із води здатний витіснити тільки ті метали, стандартний потенціал яких значно нижчий ніж  $-0,41$  В (це метали початку низки електрохімічних потенціалів: Li – Mg). Метали, які розміщені між магнієм і кадмієм, за нормальних умов не здатні витіснити водень із води, оскільки на поверхні цих металів є захисні оксидні плівки. Магній витісняє водень тільки з гарячої води.

## 12.2 Гальванічні елементи

Хімічне джерело електричного струму (ХДЕС) – це пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції безпосередньо перетворюється на електричну. Основою будь-якого ХДЕС є система, що складається із двох сполучених між собою електродів (анода і катода), що контактують з

іонопровідним матеріалом – електролітом. Таку систему називають **гальванічним елементом**.

У сучасній класифікації ХДС поділяють на первинні (батареї) і вторинні (акумулятори). Ці назви виникають з того, що зібрані в батарею, первинні джерела струму слугують джерелом енергії самі собою, а вторинні – лише передають енергію, отриману від зарядного пристрою. Необхідно зазначити, що поділ хімічних джерел електричного струму на гальванічні елементи і акумулятори певною мірою є умовним, тому що деякі гальванічні елементи (наприклад, лужні батареї) здатні підзарядитися, однак ефективність цього процесу дуже низька.

Принцип дії будь-якого хімічного джерела струму (ХДС) полягає в перетворенні хімічної енергії окисно-відновної реакції на електричну.

Для створення ХДС необхідно мати два **електроди**, з'єднані провідником, один з яких має бути здатний віддавати електрони, а інший – приймати. Наприклад, таку систему можна скласти з двох пластин, виготовлених із різних металів (тобто, з різними стандартними електродними потенціалами). Роботу хімічного джерела струму можна розглянути на прикладі елемента Якобі – Даніеля (рис. 12.1). У цьому елементі цинкова пластинка (один електрод) занурена у розчин цинк сульфату, а мідна (другий електрод) – у розчин купрум(II) сульфату. Сполучивши цинковий та мідний електроди з гальванометром, з'єднують розчини U-подібною трубкою, заповненою розчином електроліту KCl або  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (сольовий міст, або електролітичний ключ). Така система дає можливість просторового розділення процесів окиснення та відновлення.

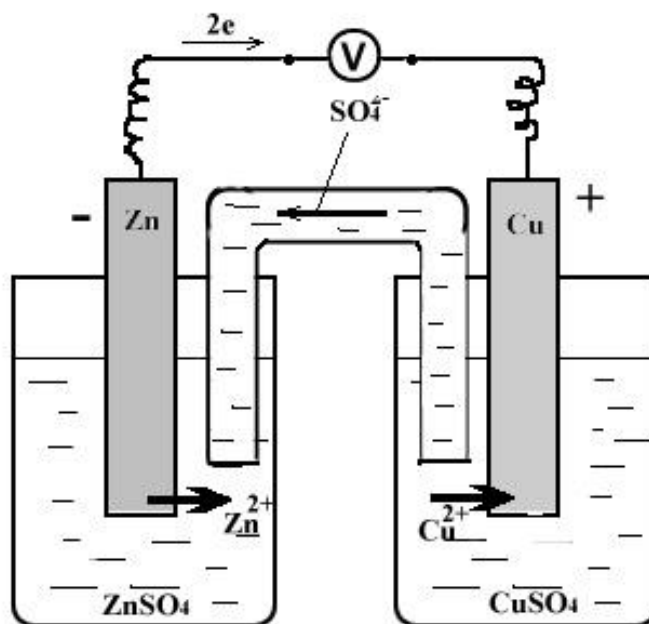


Рисунок 12.1 – Гальванічний елемент Якобі – Даніеля

Після встановлення у гальванічному колі контакту стрілка гальванометра відхиляється у напрямку до мідного електрода. Це свідчить про те, що під час

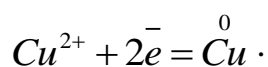
роботи гальванічного елемента електрони рухаються від цинкового електрода до мідного.

**Гальванічний елемент** – це прилад, що слугує для перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції на електричну. У гальванічному елементі електрони переходять від відновника до окисника не безпосередньо, а по провіднику електричного струму – по зовнішньому колу. Цей напрямлений потік електронів і є електричним струмом.

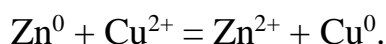
На цинковому електроді відбувається розчинення цинку з перетворенням його атомів на іони, тобто процес окиснення:



А вивільнені електрони по провіднику переходять на мідний електрод, де відбувається розрядження катіонів купруму (процес відновлення), що супроводжується виділенням металічної міді:



Сумарне рівняння реакції, внаслідок якої у колі виникає електричний струм, матиме вигляд:



Таким чином, завдяки протіканню цієї окисно-відновної хімічної реакції у мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм).

*Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називається **анодом** (метал із меншим потенціалом), а електрод, на якому відбувається процес відновлення – **катодом** (метал із більшим значенням електродного потенціалу).* У мідно-цинковому елементі анодом є цинковий електрод, а катодом – мідний.

Схематично гальванічний елемент Якобі – Даніеля зображують так:



Спочатку записують метал, який є анодом. Потім розчин добре розчинної солі цього металу. Розчин відокремлюють від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий міст (U-подібна трубка, яка заповнена розчином електроліту KCl або  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал), зведений до мінімального значення і залишається сталим під час вимірювань.

Важливою характеристикою гальванічного елемента є **електрорушійна сила (ЕРС) елемента** –  $E$  (В), яка дорівнює різниці електродних потенціалів його півелементів:

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}},$$

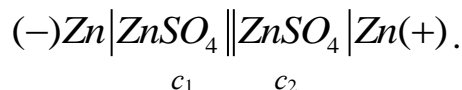
де  $\varphi_{\text{К}}$  – потенціал катода (правий півелемент);

$$\varphi_{\text{А}} - \text{потенціал анода (лівий півелемент) або } E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}.$$

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самовільно з позитивною роботою ( $\Delta G < 0$ ).

Концентраційним елементом називається елемент, у якому робота електричного струму виникає внаслідок самовільного вирівнювання концентрації між двома розчинами одного й того ж електроліту.

Схематично концентраційний елемент записують так:



У разі  $c_1 < c_2$  лівий електрод зарядиться негативно (анод), на ньому відбувається розчинення цинку.

### 12.3 Корозія металів. Захист від корозії

Термін корозія (від лат. «*corrodere*» – «роз'їдати») традиційно пов'язують з руйнуванням металів.

**Корозія** – самочинний процес руйнування металів або сплавів на їх основі під дією навколишнього середовища. Внаслідок корозії метал переходить в окиснений стан (більш стабільний стан у стійких сполуках: оксидах, гідроксидах, солях) і втрачає характерні для нього механічні властивості.

Корозія – це хімічний окисно-відновний процес, що завдає надзвичайно великої шкоди світовому господарству. Щорічно близько 15 % від кількості усього виплавленого металу втрачається під час корозійного руйнування. Крім того корозія є причиною непрямих збитків, зумовлених необхідністю дострокового ремонту чи навіть заміни зруйнованого обладнання, а також вартістю втрачених продуктів (масла, газу, води) із системи з прокородованими трубами. Вихід природного газу через отвори, утворені у результаті корозії, може призвести до пожеж, потужних вибухів з величезними матеріальними втратами і навіть до людських жертв.

Корозію класифікують за різними ознаками:

1. За механізмом її перебігу корозію поділяють на *хімічну та електрохімічну*.

2. За характером руйнування металу (рис. 12.2) корозію поділяють на *суцільну*, яка виникає під час взаємодії всієї поверхні металу з навколишнім середовищем: вона буває рівномірною і нерівномірною. А також на *місцеву корозію*, яку поділяють на групи.

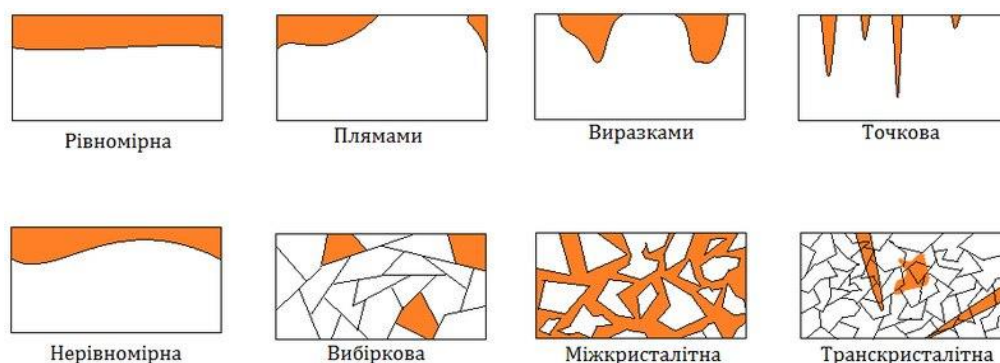


Рисунок 12.2 – Класифікація корозії за характером руйнування металу

У разі рівномірного розподілу корозійних руйнувань по всій поверхні металу корозію називають *рівномірною*, або *суцільною*. Вона не становить небезпеки для конструкцій і апаратів. Її наслідки можуть бути порівняно легко враховані. Якщо ж значна частина поверхні металу вільна від корозії й остання зосереджена на окремих ділянках, то її називають *місцевою*. Вона набагато небезпечніше, хоча втрати металу можуть бути і невеликими. Її небезпека полягає в тому, що, знижуючи міцність окремих ділянок, вона різко зменшує надійність конструкцій, споруд, апаратів. Місцевій корозії сприяють морська вода, розчини солей, зокрема галогенідних: хлорид натрію, кальцію, магнію. Особливо великі неприємності пов'язані з хлоридом натрію, який розкидають в зимовий час на дорогах і тротуарах для видалення снігу та льоду. За наявності солей вони плавляться, і розчини, які утворюються, стікають у каналізаційні труби. Солі є активаторами корозії і призводять до прискореного руйнування металів, зокрема транспортних засобів та підземних комунікацій.

*Виразкова* (у вигляді плям різної величини), *точкова*, *щілинна*, *контактна*, *міжкристалічна корозія* – найбільш характерні типи місцевої корозії. Точкова – одна з найбільш небезпечних. Вона полягає в утворенні наскрізних виразок, тобто точкових порожнин – *пітінг*.

*Корозійне розтріскування* виникає за одночасного впливу на метал агресивного середовища і механічних напруг. У металі з'являються транскристалічні тріщини, які зазвичай призводять до повного руйнування виробів.

### Типи корозії

*Хімічна корозія* – це процес руйнування металів за рахунок хімічної взаємодії металевої поверхні з навколишнім середовищем, який не супроводжується виникненням електрохімічних (електродних) процесів на межі фаз. Найчастіше це окиснення металів сухими газами – окисниками ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$  тощо), тому таку корозію ще називають *газовою*. До хімічної корозії належить і *корозія в розчинах неелектролітів*. Цей вид корозії протікає здебільшого рівномірно по всій поверхні металу. У зв'язку з цим, хімічна корозія менш небезпечна, ніж електрохімічна.

**Електрохімічна корозія** – це процес руйнування металів, який виникає під час їх контакту з розчинами електролітів із виникненням електричного струму. Залежно від умов перебігу розрізняють такі види електрохімічної корозії:

– *атмосферна корозія* – руйнування металів у вологому повітрі за звичайних температур;

– *контактна корозія*, яка спостерігається в разі тривалого контакту двох металів, що мають різні значення електродних потенціалів;

– *корозія у ґрунті*, коли метал контактує з вологим ґрунтом, який містить розчинений кисень та інші речовини;

– *корозія в разі нерівномірної аерації* відбувається, коли розчинений у воді кисень має неоднаковий доступ до різних ділянок металу;

– *щілиста корозія* – підсилене руйнування металів у щілинах, отворах, проміжках і каналах;

– *корозія під напруженням*, що спричиняється одночасною дією на метал корозійного середовища і механічного навантаження;

– *біокорозія*, що відбувається під впливом продуктів життєдіяльності мікроорганізмів;

– *корозія під дією зовнішнього електричного струму* – руйнування підземних металевих комунікацій та споруд блукаючими струмами (найчастіше цей вид електрохімічної корозії спостерігається під час роботи електричного рейкового транспорту за рахунок витoku струму на стиках заглиблених у ґрунт рейок).

У цьому випадку можливе розгалужування струму, частина якого піде через вологий ґрунт. Якщо на шляху проходження струму знаходиться підземна металева споруда, то ділянка конструкції, у яку входить блукаючий струм, буде катодом, а місце його виходу – анодом.

#### **Чинники, що впливають на інтенсивність корозії:**

– кліматичні параметри;

– забрудненість повітря, особливо кислими газами;

– домішки, які містяться в металах;

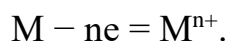
– стан поверхні металу;

– нерівномірна аерація;

– наявність гальванопари, що виникає під час контакту двох металів.

*Суть електрохімічної корозії полягає у анодному розчиненні металу на ділянках із меншим значенням електродного потенціалу і катодному відновленні окисника із навколишнього середовища на ділянках із більшим значенням електродного потенціалу, завдяки чому самі катодні ділянки зберігають свою цілісність.*

*Анодний процес* – перехід металу в розчин у вигляді іонів (окиснення металу). Анод – метал, який руйнується:



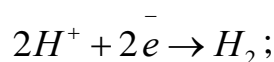
*Катодний процес* – процес відновлення. Найважливішими окисниками, що спричиняють електрохімічну корозію, є розчинений у воді кисень або іони водню, які здатні до відновлення.

Всі окисники, які сприяють перебігу катодної реакції відновлення, називаються деполяризаторами, а катодний процес – деполяризацією.

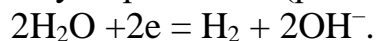
Катодний процес під час корозії – це реакція відновлення деполяризатора (кисню чи іонів водню) на катодних ділянках. Тип процесу залежить від середовища.

Корозійні процеси, в яких катодна деполяризація здійснюється іонами водню, називають процесами корозії металів з *водневою деполяризацією*:

– у кислому середовищі ( $pH < 7$ ):



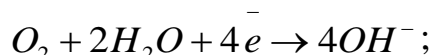
– у нейтральному та лужному середовищі ( $\text{pH} \geq 7$ ):



Корозійні процеси, в яких катодна деполяризація здійснюється розчинним у воді киснем, називають процесами корозії металів із *кисневою деполяризацією*. Це найбільш поширений тип корозії металу у воді, в нейтральних і навіть у слабокислих сольових розчинах, у морській воді, в землі, в атмосфері повітря.

Загальна схема кисневої деполяризації зводиться до відновлення молекулярного кисню до іона гідроксила:

– у нейтральному та лужному середовищі ( $\text{pH} \geq 7$ ):

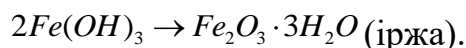
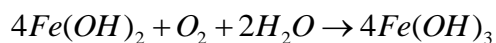
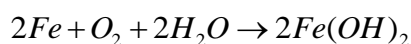
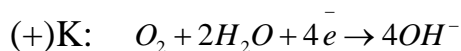
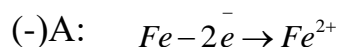
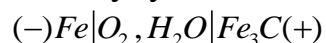


– у кислому середовищі ( $\text{pH} < 7$ ):  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ .

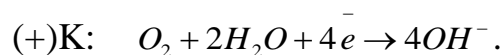
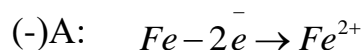
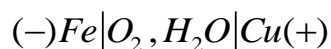
Оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$  у нейтральному середовищі дорівнює  $-0,41\text{В}$  ( $\varphi = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,41$ ), то іони водню, що містяться у воді або в нейтральному водному середовищі, можуть окислювати тільки ті метали, значення потенціалів яких менші за  $-0,41\text{В}$ , тобто метали від початку низки електрохімічних потенціалів до кадмію. Метали, поверхня яких вкрита захисною оксидною плівкою, не здатні окиснюватися іонами водню. Потенціал, що відповідає електродному процесу  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$  дорівнює  $+0,40\text{В}$ . Отже, розчинений у воді кисень може окислювати метали, потенціал яких менше за  $+0,40\text{В}$ .

Наявність на поверхні металу під час корозії анодної ділянки, де відбувається процес окиснення металу, і катодної, де відбувається процес деполяризації, формує локальні корозійні гальванічні елементи і призводить до руйнування металу.

Схема атмосферної корозії чавуну і сталі:



**Контактна корозія** відбувається, якщо в електролітичному середовищі перебувають у контакті різні метали:



Швидкість контактної корозії тим більша, чим більша різниця потенціалів контактуючих металів.

### Корозія у вологому ґрунті:



низ

верх

Незахищені металічні конструкції, заглиблені у вологий ґрунт (опори, труби, деталі фундаментів), швидко руйнуються. Причиною електрохімічної корозії є нерівномірна аерація заглибленої частини конструкції. Ближче до поверхні концентрація кисню в ґрунтовій воді вища, отже, утворюється концентраційна гальванічна пара.

Речовини, які прискорюють корозію металів, називають *активаторами корозії* ( $Cl^-$ ,  $O_2$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ).

Електрохімічну корозію, крім інертних домішок, можуть спричинити електричні струми сторонніх джерел (мандрівні струми). Мандрівний струм, потрапляючи в підземну металеву конструкцію, проходить по ній; та частина конструкції, в яку входить струм, відіграє роль катода, а протилежна частина конструкції зазнає корозії (вона – анод).

Корозію неможливо повністю зупинити, але цей процес можна сповільнити.

### Методи захисту металів від корозії

Сучасний захист металів від корозії базується на таких методах: дія на метал, дія на корозійне середовище, електрохімічні методи.

Широко застосовують такі основні вирішення захисту металевих конструкцій від корозії:

1. *Створення сплавів з антикорозійними властивостями (легування)* – один із найважливіших напрямків боротьби проти корозійних втрат. Додаванням до складу сталі близько 12 % хрому здобувають нержавіючу сталь, стійку до корозії. Домішки нікелю, кобальту і міді посилюють антикорозійні властивості сталі, оскільки підвищується схильність сплавів до пасивації.

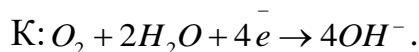
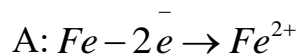
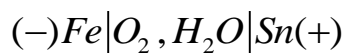
Перехід у низці конструкцій від металевих до хімічно стійких матеріалів (пластичні високополімерні матеріали, скло, кераміка тощо).

2. *Захисні покриття – ізоляція поверхні металів від агресивного середовища шляхом нанесення неметалевих та металевих покриттів.*

*Неметалеві покриття* отримують нанесенням на поверхню різних неметалічних матеріалів – лакофарбових, каучукових, пластмасових, керамічних тощо. Найбільш поширені лакофарбові покриття, які можна розділити за призначенням (атмосферостійкі, обмежено атмосферостійкі, водостійкі, спеціальні, маслобензостійкі, хімічно стійкі, термостійкі, електроізоляційні, консервації) і за складом плівкоутворювача (бітумні, епоксидні, кремнійорганічні, поліуретанові, пентафталеві тощо);

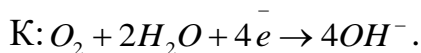
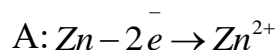
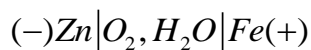
*Металеві покриття* за механізмом захисної дії поділяються на катодні та анодні.

**Катодним** називається покриття металу захисним шаром менш активного металу, наприклад, покриття залізного виробу оловом (лудження заліза):



У разі порушення покриття цього типу виникає корозійний гальванічний елемент, в якому основний метал відіграє роль анода, а покривний – катода, тому основний метал окиснюється і розчиняється, а на покривному металі виділяється водень або поглинається кисень – залежно від виду деполяризації. *Катодні покриття захищають метал лише механічно.*

**Анодним** називається покриття металічного виробу більш активним металом, наприклад, покриття заліза шаром Zn:



Дія такого покриття не припиняється навіть після порушення його цілісності. У корозійному гальванічному елементі, що утворюється в разі порушення анодного покриття, покривний метал стає анодом, а основний – катодом, тому він не зазнає корозії. Таким чином, анодні покриття захищають метал не тільки механічно, але й електрохімічно. Це означає, що в разі їх порушення кородує саме покривний метал (анод), а основний метал не руйнується.

Металеві покриття розділяються також за способом їхнього отримання (електролітичне осадження, хімічне осадження, гаряче і холодне нанесення, термодифузійна обробка, металізація напиленням).

*Покриття, що отримують шляхом хімічної і електрохімічної обробки поверхні.* Цими покриттями є плівки нерозчинних продуктів, що утворилися внаслідок хімічної взаємодії металів із зовнішнім середовищем. Оскільки багато з них є поруватими, вони застосовуються переважно як підшари під мастила і лакофарбові покриття, збільшуючи захисну здатність покриття на металі і забезпечуючи надійне зчеплення. Методи нанесення – оксидування, фосфатування, пасивування, анодування.

3. *Зміна складу агресивного середовища.* Основними методами дії на корозійне середовище є:

- усунення агресивного реагенту або зменшення його концентрації у корозійному середовищі (прикладом такої обробки можуть бути нейтралізація або знекиснення корозійних середовищ);
- додавання інгібіторів корозії.

*Інгібіторами корозії* називають речовини, невеликі домішки яких до корозійного середовища сповільнюють корозію металів. Найчастіше це органічні речовини – аміни, уротропін, формалін тощо. Дія інгібіторів полягає в тому, що на поверхні металу вони утворюють адсорбційну плівку, яка ізолює метал від середовища.

4. *Електрохімічні методи* – протекторний та катодний захист. Суть цих методів зводиться до зменшення електрохімічної корозії внаслідок поляризації. Це досягається в разі штучного створення гальванічних елементів, за допомогою яких корозійні процеси спрямовують у необхідному напрямку. Електрохімічні методи застосовують переважно у тих випадках, коли металева конструкція знаходиться у воді, вологому ґрунті чи в агресивному середовищі (трубопроводи, кораблі).

Шляхом катодної або анодної поляризації від стороннього джерела струму або приєднанням до конструкції, що захищається, протекторів, потенціал металу зміщується до значень, за яких сильно сповільнюється або повністю припиняється корозія.

Суть *протекторного захисту* полягає в тому, що до об'єкта захисту провідником приєднують протектор – лист із більш активного металу (Mg, Al). У результаті утворюється гальванічна пара, в якій металева конструкція буде катодом, а повільно буде окислюватись протектор. Протектором захищають об'єкти від корозії на відстанях до 50 м.

У разі катодного захисту об'єкт сполучають провідником із негативним полюсом джерела постійного струму невеликої напруги, а позитивний полюс заземлюють або сполучають зі шматком металобрухту. Радіус дії катодного захисту сягає 2 000 м.

## **12.4 Корозія будівельних матеріалів. В'язучі матеріали**

Корозію частіше пов'язують із металами, але відома корозія і неметалевих матеріалів (камені, пластмаси, полімерні матеріали, деревина). Будь-яка конструкція в процесі служби знаходиться в контакті з навколишнім середовищем. Матеріал, з якого вона виготовлена, взаємодіє з компонентами цього середовища. Хімічні та фізико-хімічні процеси, що призводять до руйнування матеріалу, називають корозією.

Основні будівельні конструкційні матеріали, як традиційні (дерево, сталь, бетон і залізобетон), так і нові (склопластики, полімербетони, полімерні плівки, алюміній і його сплави) здатні хімічно взаємодіяти з компонентами газоповітряного середовища, з водою і розчиненими в ній речовинами. Процеси корозії будівельних матеріалів відбуваються у водному середовищі. З хімічної точки зору це реакції нейтралізації чи обміну, в яких беруть участь компоненти, що складають матеріал, і речовини, які розчинені у воді.

З неорганічних конструкційних матеріалів найбільш хімічно активний цементний камінь бетону, руйнування якого може відбуватися за рахунок розчинення  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  водою, яка контактує зі спорудою; за рахунок протікання реакцій обміну між компонентами середовища і цементного каменю з

утворенням розчинних у воді продуктів; за рахунок накопичування в порах, тріщинах і капілярах бетону солей, які в певних умовах можуть руйнувати бетон.

Захист передбачає використання якісних матеріалів із домішками, нанесення гідроізоляційних покриттів, фарб, просочень (силікатування, флюатування), а також електрохімічний захист арматури.

Флюатування – метод ущільнення поверхневого шару бетону та підвищення його опору до агресивних впливів зовнішнього середовища. Під час флюатування на бетонну споруду наноситься водна композиція, яка заповнює пори бетону важкорозчинними сполуками, що утворюються в результаті хімічної взаємодії з цементним каменем.

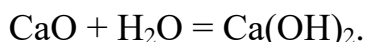
### В'язучі матеріали

Кальцій і магній – елементи другої групи головної підгрупи періодичної системи хімічних елементів – обов'язкова складова хімічних формул багатьох будівельних матеріалів. Кальцій – активний метал, тому у вільному стані в природі не існує, але входить до складу мінералів:  $\text{CaCO}_3$  – кальцит;  $\text{CaSO}_4$  – ангідрит;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – природний гіпс;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – фосфорит. Серед штучних мінералів необхідно зазначити такі, які входять до складу портландського цементу:  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – аліт;  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – беліт;  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  – целіт.

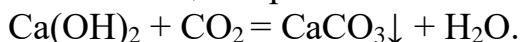
У промисловості будівельних матеріалів широко застосовують кальцій оксид  $\text{CaO}$  (негашене вапно), який отримують розкладанням вапняку за температури  $900\text{--}1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ :



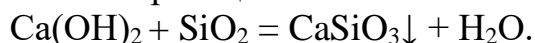
Кальцій оксид активно реагує з водою, утворюючи кальцій гідроксид  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (гашене вапно):



Гашене вапно  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  використовують у будівництві як в'язучу речовину. На повітрі кальцій гідроксид взаємодіє з вуглекислим газом і поступово перетворюється на кальцій карбонат:



Це одна з причин твердіння вапна. Для виготовлення будівельного розчину до гашеного вапна додають кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) у якості наповнювача. За певних умов між ними можлива реакція:



Це може бути другою причиною твердіння вапна.

Велике значення у будівництві має напівводний гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Його отримують із природного гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у процесі нагрівання:



Унаслідок взаємодії напівводного гіпсу з водою, що є і реакцією твердіння, утворюється штучний камінь:



Найбільш поширеними мінералами, до складу яких входить магній, є:  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – тальк;  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – азбест;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – бішофіт, магнезит  $\text{MgCO}_3$ , доломіт  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ .

Термічним розкладанням магній карбонату отримують магній оксид  $\text{MgO}$  (палена магнезія) – тугоплавку речовину, яку використовують для виготовлення вогнетривкої цегли, магнезіального цементу:



Під час взаємодії концентрованого розчину магній хлориду з попередньо нагрітим до високої температури магній оксидом отримують основну сіль  $\text{MgOHCl}$  – магній гідроксохлорид:



$\text{MgOHCl}$  – магнезіальний цемент, який використовують у будівельній галузі.

Процеси корозії будівельних матеріалів відбуваються у водному середовищі. Було з'ясовано, що швидкість руйнування бетону залежить, зокрема, і від жорсткості води. Вода – універсальний розчинник, тому у природі чистої води немає. Ми маємо справу із водними розчинами, які містять будь-які розчинні у воді речовини. Наявність розчинних солей кальцію та магнію обумовлюють жорсткість води.

Поняття жорсткості води переважно визначають вмістом катіонів кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) і магнію ( $\text{Mg}^{2+}$ ), хоча всі двовалентні катіони тією чи іншою мірою впливають на жорсткість води. Оскільки їх «внесок» у жорсткість мізерний, стандарт подає таке визначення: жорсткістю води називається сукупність властивостей, зумовлених концентрацією в ній лужно-земельних елементів, переважно іонів кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) і магнію ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

У природних умовах солі кальцію і магнію потрапляють у воду внаслідок взаємодії розчиненого в ній карбон(IV) оксиду  $\text{CO}_2$  з карбонатними мінералами (доломітами, вапняками) і вивітрювання та розчинення гірських порід. Джерелом іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  є також стічні води; поверхневе стікання з сільськогосподарських угідь, які обробляли мінеральними добривами, що містять кальцій; мікробіологічні процеси, які відбуваються в ґрунтах, донних відкладеннях. Використання твердої води може сприяти протіканню небажаних процесів, які пов'язані з утворенням на поверхні споруд і технологічної апаратури парових котлів, систем водяного охолодження, трубопроводів щільних осадів, які зменшують теплообмін, забивають трубопроводи. Наявність осадів, перегрів систем, тріщини – все це може призвести до корозії металів інженерних споруд.

Розрізняють карбонатну, некарбонатну та загальну жорсткість.

*Карбонатна (тимчасова) жорсткість* зумовлена наявністю у воді гідрогенкарбонатів кальцію  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  і магнію  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Її називають тимчасовою, тому що карбонатної жорсткості води можна позбутися кип'ятінням.

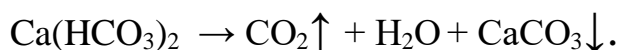
*Некарбонатна (постійна) жорсткість* зумовлена наявністю кальцієвих і магнієвих солей сильних кислот ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ).

*Загальна жорсткість* – це сума карбонатної (тимчасової) і некарбонатної (постійної) жорсткості.

Кількісно жорсткість води визначають сумою молярних концентрацій еквівалентів іонів кальцію і магнію. Одиниця виміру жорсткості води – мілімоль на літр (ммоль/л). За значенням загальної жорсткості природні води поділяють на дуже м'які, м'які, води середньої жорсткості, жорсткі, дуже жорсткі.

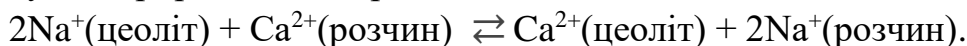
Для пом'якшення води використовують різні методи, основними з яких є термічний, реагентний та іонообмінний.

Під час кип'ятіння жорсткість води зменшується на величину карбонатної жорсткості, тому її називають тимчасовою:



За тим, який реагент використовують для пом'якшення води розрізняють такі способи: вапняний (гашене вапно  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), содовий (кальцинована сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), натронний (натрій гідроксид  $\text{NaOH}$ ) і фосфатний (тринатрійфосфат  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

Усунути твердість води можна також методом іонного обміну. Для цього жорстку воду пропускають крізь шар катіоніту у Na-формі, який здатен обмінювати іони  $\text{Na}^+$  на іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Часто для таких потреб використовують природний мінерал цеоліт:



Оскільки ця реакція оборотна, то катіоніт легко підлягає регенерації. Для цього крізь катіоніт достатньо пропустити концентрований розчин  $\text{NaCl}$ , і його знову можна використовувати.

*В'язучі матеріали* – це речовини (мінеральні, органічні, синтетичні), що мають властивість скріплювати тверді компоненти, утворюючи міцний моноліт під час твердіння. Залежно від механізму твердіння їх поділяють на неорганічні (цемент, вапно, гіпс) та органічні (бітуми, смоли), залежно від умов тверднення – на повітряні (тверднуть на повітрі), гідравлічні (тверднуть у воді) та спеціальні (органічні бітуми, синтетичні смоли).

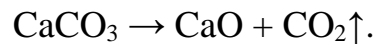
Повітряні (мінеральні) неорганічні в'язучі (гіпс –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вапно –  $\text{CaO}$ ) – це порошки, що під час змішування з водою утворюють пластичну масу, тверднуть і зберігають міцність лише на повітрі.

Гідравлічні в'язучі (цементи, гідравлічне вапно) тверднуть і міцніють на повітрі та у воді.

Органічні в'язучі – природні або штучні матеріали, що складаються з вуглеводневих сполук: бітуми, дьогті, синтетичні полімери (епоксидні, поліефірні смоли).

Під час змішування з водою (або розчинником) відбувається хімічна реакція (гідратація або полімеризація), утворюється пластична маса, яка з часом перетворюється на тверде каменеподібне тіло, зв'язуючи заповнювачі в єдине ціле.

*Вапно* (CaO) отримують випаленням вапняку CaCO<sub>3</sub> :



*Будівельне гашене вапно* (Ca(OH)<sub>2</sub>) отримують під час взаємодії CaO з водою:



*Кальцій гідроксид* Ca(OH)<sub>2</sub> широко застосовують у будівництві у вигляді так званого вапняного розчину як в'язучого матеріалу.

*Цемент* виробляють штучно, прожарюючи суміш CaCO<sub>3</sub> (вапняк, крейда), глини і колчеданових недопалків Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хімічний склад цементу базується на оксидах кальцію, кремнію, алюмінію та заліза, які утворюються під час випалювання сировини (вапняку та глини) для отримання клінкеру, що потім перемелюється з гіпсом. Клінкер складається із суміші різних силікатів, переважно таких:

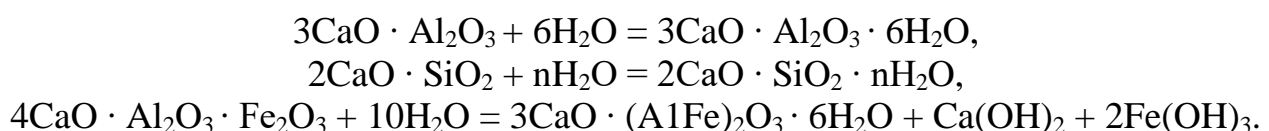
- 3CaO · SiO<sub>2</sub> – аліт (трикальцієвий силікат);
- 2CaO · SiO<sub>2</sub> – беліт (двокальцієвий силікат);
- 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (трикальцієвий алюмінат);
- 4CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – целіт (чотирикальцієвий алюмоферит).

Під час замішування з водою цемент утворює масу, яка упродовж короткого періоду часу тужавіє, твердіє, набираючи міцності. Цей процес зумовлений переважно наявністю кристалогідратів, кристали яких, переплітаючись, утворюють тверду кам'яну масу, а також частковою поверхневою взаємодією Ca(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

Під час взаємодії аліту з водою відбуваються процеси гідратації (приєднання води) і гідролізу (взаємодії з водою):

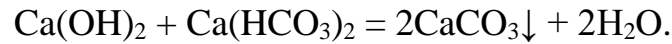


Складові цементу взаємодіють з водою за наведеними схемами:

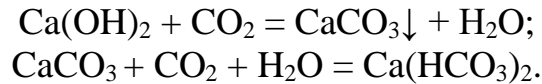


Цементний камінь бетонних споруд і виробів не інертний до навколишнього середовища, він руйнується. Причиною руйнування (корозії) можуть бути фізичні, біологічні і хімічні фактори: вібрація, механічні удари, зміна температури, дія бактерій, вплив агресивного середовища.

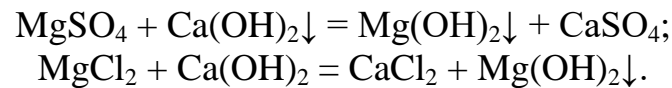
Якщо бетон використовують в умовах м'якої води, то можливе вилугування  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Підвищення тимчасової жорсткості води значно гальмує руйнування бетону тому що в капілярах і порах накопичується кальцій карбонат, який ущільнює бетон:



Вуглекислотна корозія – різновид кислотної корозії бетону. Вона належить до другого виду і зростає в міру підвищення вмісту вуглекислого газу у воді:



Міцність бетону також погіршується, якщо споруда перебуває у воді, насиченій солями магнію (магнезіальна корозія):



Магній гідроксид не виявляє в'язучих властивостей, його структура пухка і прониклива для води. Кальцій хлорид, як розчинна сіль, легко вимивається. Наявність  $\text{CaCl}_2$  небажана і з іншої причини: вона збільшує розчинність кальцій гідроксиду.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : підручник / Н. В. Романова. – Київ : Ірпінь : ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
2. Основи загальної хімії : підручник / [В. С. Телегус та ін.]. – Львів : Світ, 2000. – 424 с.
3. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посіб. / В. І. Кириченко. – Київ : Вища шк., 2005. – 639 с.
4. Хімія : навч. посіб. / [Слободяник М. С. та ін.]; за ред. М. С. Слободяник. – Київ : Либідь, 2003. – 352 с.
5. Гречанюк В. Г. Загальна та неорганічна хімія: навч. посіб. / В. Г. Гречанюк, Т. В. Вітовецька, В. Ю. Апанасенко. – Київ : КНУБА, 2024. – 128 с.
6. Хімія : підручник / В. Ф. Шульгін, В. С. Слободяник, В. О. Павленко [та ін.]. – Харків : Фоліо, 2014. – 958 с.
7. Загальна хімія : навчальний посібник для студентів технічних спеціальностей / Укладачі : І. С. Назарко, О. І. Вічко. – Тернопіль : Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2019. – 192 с.
8. Корозія металів. Захист від корозії [Електрон. ресурс]. – Електрон. текст. дані. – Режим доступу: <https://chem.teset.sumdu.edu.ua/media/documents/Koroz.pdf>, вільний (дата звернення: 09.02.2026). – Назва з екрана.

*Електронне навчальне видання*

**ПАНАЙОТОВА** Тетяна Дмитрівна

## **ХІМІЯ**

### **КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*(для здобувачів I курсу першого (бакалаврського) рівня вищої освіти  
денної та заочної форм навчання зі спеціальності  
G19 – Будівництво та цивільна інженерія)*

Відповідальний за випуск *О. В. Саввова*

*Редактор Б. О. Хільська*

Комп'ютерне верстання *Т. Д. Панайотова, І. В. Волосожарова*

План 2026, поз. 76Л

---

Підп. до друку 22.05.2026. Формат 60 × 84/16.

Ум. друк. арк. 6,2.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Чорноглазівська, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: [office@kname.edu.ua](mailto:office@kname.edu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 8386 від 14.07.2025.