

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**Л.М. КЛІМАШЕВСЬКИЙ, Т.О. ГРІБАНОВА,  
І.Ю. ЛЕВ, Л.Г. ГЕРАСИМЕНКО,  
Н.А. НИКИФОРОВА, Л.Є. ІСАЄВА**

# **Х І М І Я ДЛЯ МЕТАЛУРГІВ**

*Затверджено Міністерством освіти і науки України  
як підручник для студентів вищих навчальних закладів*

**Дніпропетровськ НМетАУ 2009**

УДК 536+546

Хімія для металургів: Підручник / Л.М. Клімашевський, Т.О. Грібанова, І.Ю. Лев та ін. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009. – 172 с.

У підручнику розглянуто основні поняття хімії, принципи стехіометричних розрахунків, основи будови речовини, основи хімічної термодинаміки та кінетики, властивості розчинів, окисно-відновні реакції.

Призначений для студентів, які навчаються за напрямом 6.050401 – металургія; а також може бути корисним студентам інших спеціальностей.

Іл. 27. Табл. 17. Бібліогр.: 9 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Затверджено Міністерством освіти і науки України  
як підручник для студентів вищих навчальних  
закладів 23.05.08, № 1.4/18 – Г – 1167

Рецензенти: Л.П. Циганок, д-р хім. наук, проф. (ВДНЗ "ДНУ")  
Е.А. Гончарова, канд. техн. наук, доц. (ВДНЗ "УДХТУ")  
О.М. Лихенко, канд. техн. наук, перший заступник  
директора УНПА "Укркокс"

© Національна металургійна академія  
України, 2009

© Клімашевський Л.М., Грібанова Т.О.,  
Лев І.Ю., Герасименко Л.Г.,  
Никифорова Н.А., Ісаєва Л.Є., 2009

## ЗМІСТ

ВСТУП	6
1. Основні поняття хімії	7
1.1. Предмет хімії. Хімія й металургія	7
1.2. Речовини в хімії	8
1.3. Прості та складні речовини. Суміші речовин	10
1.4. Атоми і молекули. Хімічні елементи. Поширеність елементів у природі	12
1.5. Символи хімічних елементів. Хімічні формули речовин	14
1.6. Валентність і ступінь окиснення елементів	15
1.7. Хімічні реакції. Рівняння хімічних реакцій	16
1.8. Контрольні питання і вправи	17
2. Основи кількісних розрахунків у хімії	19
2.1. Закон збереження маси	19
2.2. Відносна атомна маса. Відносна молекулярна маса	20
2.3. Закон постійності складу. Закон кратних відношень	21
2.4. Кількість речовини. Мольна маса	21
2.5. Еквівалент. Закон еквівалентів	23
2.6. Хімічні газові закони. Мольний об'єм газу	25
2.7. Стан ідеального газу	26
2.8. Стехіометричні розрахунки	28
2.9. Контрольні питання і вправи	30
3. Будова речовини	32
3.1. Будова атома	34
3.1.1. Квантова механіка стаціонарних станів	34
3.2. Атом Гідрогену	40
3.3. Багатоелектронні атоми	43
3.4. Контрольні питання і вправи	51
4. Періодичний закон та Періодична система елементів	
Д.І.Менделєєва	52
4.1. Періодичність властивостей елементів	53
4.2. Періодична система та електронегативність атомів	56

4.3. Радіуси атомів та іонів .....	60
4.4. Контрольні питання і вправи .....	62
5. Хімічний зв'язок і будова молекул .....	63
5.1. Молекулярні орбіталі як лінійні комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО) .....	64
5.2. Метод валентних зв'язків (ВЗ) .....	70
5.3. Контрольні питання і вправи .....	75
6. Міжмолекулярна взаємодія .....	75
6.1. Ван-дер-Ваальсова взаємодія .....	76
6.2. Водневий зв'язок .....	78
6.3. Контрольні питання і вправи .....	79
7. Структура та електронна будова речовин у конденсованому стані ...	79
7.1. Хімічний зв'язок і структура твердих тіл. ....	82
7.2. Зонна теорія електронної будови твердих тіл .....	86
7.3. Контрольні питання і вправи .....	90
8. Основи хімічної термодинаміки .....	91
8.1. Поняття про хімічну термодинаміку .....	91
8.2. Початки термохімії .....	93
8.3. Спрямованість процесів .....	97
8.4. Поняття про ентропію .....	99
8.5. Ентропія – міра неупорядкованості .....	100
8.6. Ентропійний та ентальпійний фактори процесу .....	102
8.7. Енергія Гіббса як критерій спрямованості процесу .....	103
8.8. Контрольні питання і вправи .....	107
9. Кінетика хімічних реакцій .....	109
9.1. Предмет хімічної кінетики .....	109
9.2. Закон дії мас .....	113
9.3. Закон Арреніуса .....	118
9.4. Каталіз .....	120
9.5. Ланцюгові реакції .....	122
9.6. Хімічні та фазові рівноваги .....	124
9.7. Принцип Ле Шательє .....	125
9.8. Правило фаз .....	128

9.9. Контрольні питання і вправи .....	130
10. Дисперсні системи .....	132
10.1. Характеристика дисперсних систем. Загальні властивості розчинів .....	132
10.2. Склад розчинів .....	137
10.3. Властивості розчинів електролітів .....	139
10.4. Контрольні питання і вправи .....	145
11. Комплексні сполуки .....	146
11.1. Характеристика комплексних сполук .....	146
11.2. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках .....	149
11.3. Властивості комплексних сполук .....	151
11.4. Контрольні завдання і вправи .....	153
12. Окисно-відновні реакції .....	154
12.1. Ступені окиснення .....	154
12.2. Поняття окисника і відновника .....	157
12.3. Типи окисно-відновних реакцій .....	157
12.4. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій .....	158
12.5. Вплив середовища на перебіг окисно-відновних реакцій .....	160
12.6. Контрольні завдання і вправи .....	163
ЛІТЕРАТУРА .....	165
ДОДАТКИ .....	166

## ВСТУП

У вищих навчальних закладах нехімічного профілю курс, що пропонується, має назву “Хімія” і є сукупністю розділів неорганічної, фізичної, аналітичної та інших напрямів хімічної науки. Як правило, конкретний його зміст визначається специфікою ВНЗ.

Оскільки металургія належить до галузі промисловості, технологічні процеси якої за суттю є хімічними взаємодіями, що відбуваються при високих температурах, то професійна підготовка фахівців передбачає глибоке вивчення і аналітичної хімії (загальний обсяг 108 год.), і фізичної хімії (загальний обсяг 218 год.), а також теорії металургійних процесів (загальний обсяг 144 год.) та низки спеціальних дисциплін, які також є достатньо «хімізованими».

Тому курс хімії, який вивчається на першому курсі студентами металургійних спеціальностей, містить інформацію про будову речовини, початкові елементи хімічної термодинаміки та кінетики, вчення про розчини, відомості про закономірності проходження окисно-відновних реакції та реакцій у розчинах електролітів, а також про хімічні та фізичні властивості елементів та неорганічних сполук.

Природно, що під час вивчення хімічних елементів та їхніх сполук більша увага приділяється тим, які є металами й застосовуються при виробництві численних сплавів. Особливості хімічного зв'язку в металах, їхньої кристалічної будови, властивості простих речовин та утворених неорганічних сполук викладені у навчальному посібнику, що видано раніше (Л.М.Клімашевський, Т.О. Грибанова, І.Ю.Лев. Хімія металів: Навчальний посібник. – Київ: «ВПОЛ», 1994. – 296 с.) і яким ми радимо користуватися під час вивчення відповідного розділу.

Для створення стійких навичок, знань та умінь під час вивчення хімії ми також пропонуємо користуватися навчальним посібником (Л.Г. Герасименко Хімія. Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2007. – 118 с.), який містить задачі та вправи з важливих розділів та призначений для самостійної роботи студентів.

Щиро бажаємо успіхів під час вивчення дуже цікавої і важливої навчальної дисципліни. Будемо вдячні з приводу Ваших зауважень та побажань відносно цієї нашої роботи.

Колектив авторів.

# 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЇ

## 1.1. Предмет хімії. Хімія й металургія

Хімія є великою, однією з важливіших галузей природознавства, – сукупності наук, які вивчають Всесвіт. **Хімія – це наука про речовини, їх властивості, будову і перетворення, що з ними відбуваються.** Предмет хімії складають хімічні елементи та їхні сполуки, а також закономірності, яким підкоряються хімічні взаємодії.

До них належать процеси утворення складних речовин з простих, перетворення одних складних речовин на інші або їх розклад на прості. Хімія вивчає й описує ці процеси як для великої кількості речовини (макрорівень), так і з боку окремих атомів і молекул (мікрорівень).

Сучасна хімія є настільки обширною за об'ємом наукою, що багато її розділів є самостійними, хоча й щільно пов'язаними між собою, дисциплінами. За ознаками об'єктів, які вивчаються, хімію поділяють на *неорганічну* й *органічну*. Поясненням суті хімічних явищ і встановленням їх загальних закономірностей за допомогою фізичних методів займається *фізична хімія*. Вивчення фізичних властивостей хімічними методами складає суть *хімічної фізики*. Самостійними також слід вважати *аналітичну* та *колоїдну хімію*.

Хімічні закономірності складають технологічні засади багатьох сучасних виробництв, оскільки переважна більшість природних речовин, перш ніж стати продуктами споживання людського суспільства, піддається переробці. Добування металів із руд, переробка кам'яного вугілля, нафти, деревини, природного газу, гірських порід, виробництво великої кількості всіляких синтетичних і полімерних матеріалів – все це численні хімічні процеси. Тому прогресу виробництва не може бути, якщо не має розвитку хімічної науки, наукових засад технологій.

Особливо велике значення досягнення хімії мають у сучасній металургії, яка, як відомо, є за суттю хімією високих температур. Оскільки **металургія – це техніка і галузь промисловості, а також цикл наук, які охоплюють процеси добування металів і процеси, що пов'язані зі змінами хімічного складу і будови (структури), а тому, відповідно, властивостей металевих сплавів.**

До металургії відносять обробку руди, добутої в надрах землі, з метою підготовки її до вилучення металів; самі процеси добування металів з руд та інших матеріалів, що містять метали; очищення металів від небажаних домішок (*рафінування*); виробництво металічних сплавів; термічну і хіміко-термічну обробку металів і сплавів; обробку металів тиском і ливарне виробництво, які дозволяють надати виробам форму, потрібну для подальшого їх використання; нанесення захисних і декоративних покриттів на поверхню металевих виробів, а також зварювання і паяння. Під час перебігу усіх цих процесів спостерігаються хімічні й структурні перетворення речовин. Ось чому ґрунтовні знання з хімії конче необхідні фахівцю в галузі металургії. Він має володіти загальними відомостями з будови атомів, простих та складних речовин, які можуть використовуватися у виробничих процесах, повинен вміти проводити розрахунки за рівняннями хімічних реакцій або виконувати термодинамічний аналіз можливих технологічних операцій, тощо.

## 1.2. Речовини в хімії

Відповідно до класичних наукових уявлень Всесвіт має матеріальну природу. Під матерією розуміють все те, з чого складаємося ми й світ, що нас оточує. Матерія знаходиться в постійному русі в просторі та часі. Це знаходить відображення в різнобічних явищах, які мають місце. За суттю справи, більше нічого у Всесвіті і не відбувається. Під загальним поняттям матерії поєднують дві її фізичні форми - речовину і поле. Отже **речовина є однією з форм існування матерії**.

Речовина достатньо повно визначається такими ознаками: займає частину простору; має масу в спокійному стані; має дискретну будову (складається з окремих часток – атомів, молекул, іонів та ін.). **Поле**, за сучасними уявленнями, є системою з необмеженою кількістю ступенів свободи. До полів фізичних належать електромагнітне й гравітаційне, поля ядерних сил, а також хвильові (квантовані) поля, які відповідають різним частинкам.

Сучасне природознавство нівелює різницю між речовиною й полем, вважаючи, що і речовини, і поля складаються із різних частинок, які мають подвійну, корпускулярно-хвильову природу. Виявлення взаємозв'язку між



речовиною і поєднанням приводить до поглиблення наших уявлень про структуру матеріального світу.

Однорідна речовина характеризується *густиною* – відношенням маси речовини до її об'єму

$$r = m / V, \quad (1.1)$$

де  $r$ ,  $m$  і  $V$  – відповідно густина, маса та об'єм речовини.

Кількість речовин в світі не обмежена. До тих, що відомі, увесь час додаються нові, які знаходять у природі, або штучно синтезують. Кожній речовині притаманні специфічні властивості, які визначають її *індивідуальність* і тому дозволяють відокремлювати її від усіх інших речовин. Найбільш характерними фізико-хімічними властивостями є густина, температура плавлення, температура кипіння, термодинамічні характеристики, параметри кристалічної структури. До основних характеристик речовини належать також її хімічні властивості.

Всі хімічні речовини можуть існувати в трьох *агрегатних станах* – твердому, рідкому та газоподібному. Так, наприклад, лід, рідка вода і водяна пара є різними станами однієї і тієї ж хімічної речовини – води, формула якої  $H_2O$ . Тверда, рідка й газоподібна форми не є індивідуальними характеристиками речовини, а лише відповідають різним станам існування хімічних речовин, які залежать від зовнішніх фізичних умов (температури та тиску). Тому не можливо вважати характерним для води тільки рідкий стан, для кисню – газоподібний чи для натрій хлориду – твердий. Кожна з цих (а також усіх інших речовин) під час зміни умов існування переходить до іншого відповідного агрегатного стану. Відомо також декілька пограничних типів стану речовини, серед яких найбільш важливими є *аморфний (склоподібний)*, *стан рідкого кристалу* і *високоеластичний (полімерний)*. У фізиці розглядається також четвертий агрегатний стан – *плазмовий*, в якому речовина частково або повністю іонізована, а густина позитивних і негативних зарядів є однаковою.

Тверда речовина, що має природну зовнішню форму правильних симетричних багатогранників, яка базується на її внутрішній структурі, тобто певному регулярному розташуванні частинок (атомів, молекул, іонів), що її складають, має назву *кристалу*. Частинки, які складають тверду речови-

ну, утворюють *кристалічні ґратки*. Відстані між частинками, що займають вузли ґраток, мають назву *параметрів ґраток*. Нерідко тверді речовини утворюють (в залежності від умов) декілька форм кристалічних ґраток; такі форми мають назву *поліморфних модифікацій*.

Так, серед простих речовин відомі ромбічна і моноклінна сірка; графіт і алмаз, які є відповідно гексагональною й кубічною модифікаціями Карбону. Серед складних речовин, наприклад, кварц, тридиміт і кристобаліт є різними модифікаціями силіцій (IV) оксиду.

### 1.3. Прості та складні речовини. Суміші речовин

Індивідуальні чисті речовини підрозділяють на прості та складні. *Прості речовини* складаються з атомів одного елемента, *складні речовини* вміщують атоми декількох елементів, тобто вони є багатоелементними. Складні речовини інакше називають *хімічними сполуками*. Прості речовини є формами існування хімічних елементів. Кожному елементу відповідає, як правило, декілька простих речовин (*алотропних форм*), які можуть відрізнитися за складом (наприклад, для хімічного елемента Оксиген – атомарний кисень O, молекулярний кисень O<sub>2</sub>, озон O<sub>3</sub>) або за структурою кристалічних ґраток. *Суміші речовин*, на відміну від чистих речовин, складаються з двох або більшої кількості індивідуальних речовин, які зберігають у суміші притаманні їм властивості.

Суміші поділяються на однорідні (*гомогенні*) та неоднорідні (*гетерогенні*). У табл. 1.1 наведено приклади можливих сумішей речовин у різних агрегатних станах.

У гомогенних сумішах складові частини неможливо визначити ані візуально, ані за допомогою оптичних приладів, оскільки речовини в них знаходяться у подрібненому на мікрорівні стані, тобто у вигляді окремих атомів, молекул або іонів.

## Типи різних сумішей речовин

Агрегатний стан складових частинок (до утворення суміші)	Гомогенна суміш	Гетерогенна суміш
Тверда речовина – тверда речовина	Тверді розчини, сплави	Гірські породи, руди
Тверда речовина – рідка речовина	Рідкі розчини, наприклад, водні розчини солей	А. Тверда речовина в рідкій – суспензії, наприклад, частки глини у воді. Б. Рідка речовина в твердій – рідина в пористих тілах (грунт)
Тверда речовина – газоподібна речовина	Хемсорбовані гази у металах, наприклад, водень у сталі	А. Тверда речовина в газоподібній – порошок, аерозоль, дим. Б. Газоподібна речовина в твердій – пористі матеріали, наприклад, цегла, пемза.
Рідка речовина – рідка речовина	Рідкі розчини, наприклад, кислоти у воді, спирту у воді	Емульсія, наприклад, молоко (краплі жиру у воді)
Рідка речовина – газоподібна речовина	Рідкі розчини, наприклад, сірководню у воді	А. Рідка речовина в газоподібній – аерозолі, тумани Б. Газоподібна речовина в рідкій – піна
Газоподібна речовина – газоподібна речовина	Газові суміші (будь-якої кількості та у будь-якій кількості)	Гетерогенна система не можлива

У гетерогенних сумішах можна відокремити ділянки (агрегати) різних речовин, що відділяються поверхнею розділу; кожна з цих ділянок всередині є гомогенною. Такі ділянки мають назву *фаз*.

Гомогенні суміші складаються з однієї фази, гетерогенні – з двох або більшої кількості фаз. Гетерогенні суміші, в яких одна з фаз розподілена в іншій, називають *дисперсними системами*. У таких системах відрізняють (*дисперсійне*) середовище, що розподіляє, і речовину, що роздрібнена в дисперсійному середовищі (*дисперсна фаза*). За допомогою фізичних методів можна провести розподіл суміші на її складові частини, тобто на чисті речовини.

У металургійному виробництві зустрічаються численні приклади застосування сумішей як гомогенного, так і гетерогенного типу. Це й самі металеві сплави у рідкому чи твердому стані, рідкі суміші металу й шлаку в доменних та сталеплавильних печах, які утворюються під час проходження плавки, різноманітні суміші сирих матеріалів, що складаються для певних технологічних процесів, газові суміші, які застосовуються для дуття в металургійних агрегатах.

#### 1.4. Атоми і молекули. Хімічні елементи.

##### Поширеність елементів у природі

Як відомо, речовина є дискретною субстанцією, тобто вона складається із окремих частинок – атомів, молекул, іонів та ін. **Атом – це найменша частинка хімічного елементу, яка зберігає усі його хімічні властивості.** Атоми є щонайменшими частинками, межею хімічного розкладу будь-якої речовини. Самі атоми не поділяються хімічним шляхом. Маса атомів різних видів складає  $10^{-24}$ –  $10^{-22}$  г, розмір (діаметр) атомів коливається в межах  $1 \cdot 10^{-10}$ –  $5 \cdot 10^{-10}$  м.

**Молекулою називають найменшу частку індивідуальної речовини, яка здатна до самостійного існування й має її основні хімічні властивості.** Молекули можуть складатися з однакових ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_3$ ) чи різних атомів ( $HI$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ). Вони можуть бути одно-, дво- та багатоатомними ( $Ar$ ,  $NO$ ,  $CCl_4$ ).

Вид атомів, який характеризується певною сукупністю властивостей, є *хімічним елементом*. До найважливіших властивостей і головної ознаки

атома, що відокремлює кожний хімічний елемент, належить позитивний заряд його ядра. Таким чином, **хімічний елемент – це вид атомів з певним позитивним зарядом ядра.**

Всі хімічні елементи наведені у періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва; кожний елемент має свій порядковий номер (число), значення якого відповідає позитивному заряду ядра атома.

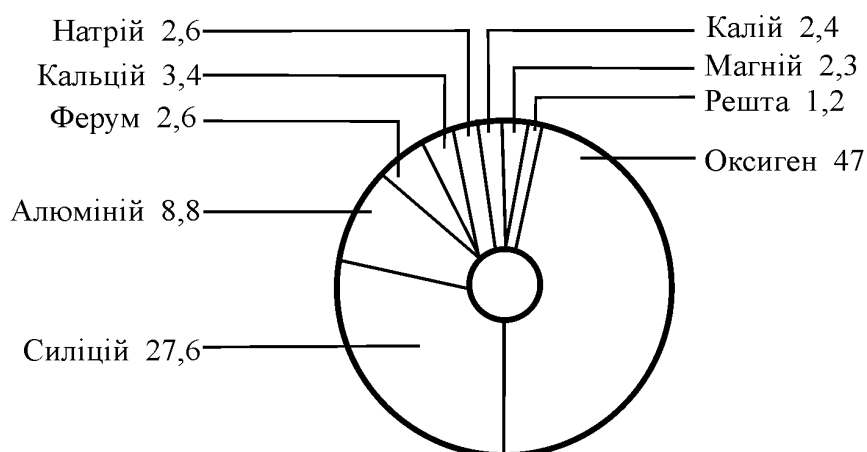
Хімічні елементи за їх властивостями і властивостями утворених ними простих і складних речовин поділяють на металічні (*метали*), неметалічні (*неметали*) елементи та інертні газы. До неметалів відносять F, Cl, Br, I, At, O, S, Se, Te, N, As, C, Si, B, H. Інертними газами є He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Всі інші елементи є металами.

У періодичній системі налічується 111 елементів. Серед них у природі існують тільки 88; такі елементи як Технецій, Прометій, Астат, Францій і всі ті, що йдуть за Ураном, були отримані штучно. Деякі з них у зникаючій кількості трапляються у природі.

Поширення хімічних елементів у природі (земній оболонці) досить різноманітне (рис.1.1). До земної оболонки відносять літосферу (тверду земну кору на глибину до 17 км), гідросферу (вода морів і океанів) і атмосферу (повітряна оболонка висотою до 15 км). Серед хімічних елементів найбільш поширеними в земній оболонці є Оксиген і Силіцій. Ці елементи разом з Алюмінієм, Ферумом, Кальцієм, Натрієм, Калієм, Магнієм, Гідрогеном і Титаном складають 99% маси земної оболонки. Таким чином, на всі інші елементи припадає менше 1%.

Слід зазначити, що наведений склад елементів притаманний саме Землі. Всесвіт на 75% мас. складається з Гідрогену, на 23% з Гелію й лише 2% складають інші елементи.

Важливо також відзначити, що переважна більшість хімічних елементів належить до металів, які знаходяться у природі у вигляді численних хімічних сполук, що входять до складу різних мінералів, і завданням металургії, чорної чи кольорової, є саме добування металів з цих сполук.



**Рис.1.1.** Поширеність хімічних елементів у земній корі (% за масою)

### 1.5. Символи хімічних елементів. Хімічні формули речовин

Символи хімічних елементів є інтернаціонально прийнятими позначеннями, вони наведені в періодичній системі і використовуються для виразу складу простих речовин і сполук. Сучасні символи були введені шведським хіміком Й.Я. Берцеліусом (1813 р.).

Символ хімічного елементу визначається його латинською назвою і складається з однієї (Н, К, О) чи двох (Cu, Ti, Mg) латинських літер; перша літера є великою, друга – малою.

**Символ хімічного елементу вказує не тільки на те, про який елемент йде мова, але також визначає один атом цього елементу або один моль атомної простої речовини.**

Кожна речовина позначається тільки її властивою хімічною формулою. **Хімічна формула – це зображення якісного і кількісного складу речовини за допомогою символів, а також чисельних, літерних та інших позначок.** Як і символи елементів, хімічні формули мають інтернаціональний характер. Хімічна формула вказує на те, які елементи входять до складу речовини та яким є їх співвідношення у цій речовині. Кількість атомів кожного елементу позначається у формулі нижнім чисельним індексом праворуч символу відповідного елементу ( $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$ ). У хімії широко використовують також *графічні зображення*, які умовно позначають взаємне розташування атомів у молекулі речовини.

## 1.6. Валентність і ступінь окиснення елементів

Для складання хімічних формул речовин потрібно знати кількісне співвідношення атомів різних елементів, у якому вони поєднуються чи реагують. Для обґрунтування кількісних співвідношень атомів у хімічних сполуках було введено поняття про валентність (*стехіометричну валентність*) (Франкленд, 1853 р.).

Розвиток вчення про валентність великою мірою пов'язаний із відкриттям періодичного закону. Д.І. Менделєєвим був встановлений зв'язок між валентністю елементу і його положенням у періодичній системі, було також введено поняття про змінну валентність елементів. Створення вчення про будову атомів і молекул сприяло розробці електронної теорії валентності.

**Валентністю називається властивість атомів даного елементу приєднувати або заміщати у сполучі певну кількість атомів іншого елементу.** За одиницю валентності прийнята валентність Гідрогену, яка у всіх сполуках дорівнює одиниці. Валентність виражається тільки цілим числом. Так, в HCl валентність Хлору дорівнює одиниці, в H<sub>2</sub>O валентність Оксигену дорівнює двом, в NH<sub>3</sub> валентність Нітрогену дорівнює трьом.

Сполуки з Гідрогеном відомі не для всіх елементів, але майже всі елементи утворюють сполуки з Оксигеном. Оксиген завжди вважається двоховалентним, тому за складом його сполук можна визначити валентність елементів, виходячи з того принципу, що в хімічній бінарній сполучі (яка складається з двох елементів) валентності елементів взаємно компенсовані

$$\text{Na}^{\text{I}}_2\text{O} \quad \text{Be}^{\text{II}}\text{O} \quad \text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_3 \quad \text{C}^{\text{IV}}\text{O}_2 \quad \text{N}^{\text{V}}_2\text{O}_5 \quad \text{S}^{\text{VI}}\text{O}_3 \quad \text{Cl}^{\text{VII}}_2\text{O}_7 \quad \text{Os}^{\text{VIII}}\text{O}_4.$$

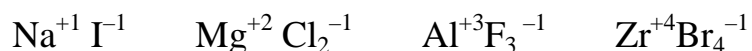
Якщо елемент має змінну валентність, то для опису його сполук у назвах потрібно вказувати валентність елементу (римською цифрою): Cu<sub>2</sub>O – купрум (I) оксид, CuO – купрум (II) оксид.

Поняття про стехіометричну валентність було введено до хімії ще до того як стала відома будова атома. У наш час встановлено, що ця властивість щільно пов'язана із будовою зовнішньої та тієї, що їй передуює, електронних оболонок атома. Утворення більшості хімічних сполук відбувається зі зміщенням (передачею) електронів від атомів одних елементів до атомів інших. Цей процес супроводжується виникненням на атомі позитивного (при віддачі

електронів) або негативного (під час приєднання електронів) електричного заряду, який отримав назву ступеня окиснення.

**Ступінь окиснення – це умовний електричний заряд, який визначається кількістю електронів, що зміщуються від атома даного елементу або в бік атома даного елементу в хімічній сполуці.**

Ступінь окиснення елементів позначається арабською цифрою з попереднім знаком « + » або « – »



При визначенні ступеня окиснення користуються правилом, відповідно до якого сума ступенів окиснення елементів в електронейтральних молекулах дорівнює нулю.

### 1.7. Хімічні реакції. Рівняння хімічних реакцій

Процеси, які йдуть у хімічних речовинах або в їх сумішах, називаються *хімічними реакціями*. Під час проходження хімічних реакцій завжди утворюються нові речовини. Вихідні речовини, що взяті для проведення реакцій, мають назву *реагентів*, а ті, що утворюються внаслідок хімічної реакції, мають назву *продуктів*. У загальному вигляді хімічну реакцію можна виразити таким чином:



Хімічні реакції завжди супроводжуються фізичними явищами: поглинанням чи виділенням енергії, зміною агрегатного стану тієї чи іншої речовини, зміною чи появою забарвлення реакційної суміші та ін. Саме фізичні явища свідчать про проходження хімічної реакції.

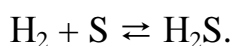
Слід пам'ятати, що у **хімічних процесах утворюються нові речовини з відмінними від реагентів властивостями, але ніколи не утворюються атоми нових елементів.**

Хімічна реакція записується у вигляді *рівняння хімічної реакції*. Відповідно до хімічного змісту реакції у лівій частині рівняння вказують формули реагентів, а у правій – формули продуктів, поєднуючи їх або знаком хімічної рівності (=), або стрілкою (→). Знак рівності означає виконання в



даній реакції закону збереження маси. Використання стрілки вказує на переважачий напрямок проходження реакції.

Багато хімічних реакцій тією чи іншою мірою є *оборотними*, тобто можуть у даних умовах проходити як у прямому, так і в зворотному напрямках. Двобічне проходження хімічної реакції позначається знаком оборотності ( $\rightleftharpoons$ )



Якщо в схемі реакції кількість атомів елементів ліворуч і праворуч різна, то проводять підбір коефіцієнтів, перетворюючи схему реакції на її рівняння. Числа, що стоять перед формулами речовин в рівнянні, мають назву *стехіометричних коефіцієнтів*. Вони вказують (на мікрорівні), яка кількість хімічно однакових часток бере участь у реакції.

Підбір коефіцієнтів у рівнянні хімічної реакції базується на тому, що **сума атомів кожного елемента не змінюється під час проходження хімічної реакції**. Це положення випливає із закону збереження маси.

Перш, ніж перейти до підбору коефіцієнтів в схемі реакції, треба встановити, чи змінюється ступінь окиснення елементів під час проходження реакції. У схемах реакцій, де ступені окиснення не змінюються, підбір коефіцієнтів слід проводити поелементно, починаючи з формули найскладнішої речовини. Для реакцій, де відбувається зміна ступенів окиснення (*окисно-відновні реакції*), підбір коефіцієнтів відбувається за спеціальними правилами (докладно про це див. у розділі 12).

### 1.8. Контрольні питання і вправи

1-8-1. До яких явищ – фізичних чи хімічних – слід віднести: а) утворення інію на деревах; б) утворення зеленого нальоту на мідних речах?

1-8-2. Чи має місце хімічне перетворення під час отримання кисню: а) з рідкого повітря; б) з меркурій (II) оксиду; в) з калій перманганату?

1-8-3. Розчин мідного купоросу (купрум (II) сульфату) забарвлений у голубий колір. Якщо до такого розчину додати нашатирного спирту (водний розчин амоніаку), то забарвлення стає густо-синім. Чи відбувається при цьому просте змішування речовин, чи має місце хімічне перетворення?

1-8-4. Які з наведених нижче слів можна, а які не можна використовувати під час опису властивостей: а) речовини, б) молекули: маса, густина, розмір, форма, летючість, запах, смак, температура плавлення і кипіння, забарвлення, електро- і теплопровідність, склад, твердість?

1-8-5. Наведіть приклади часток, які можна назвати і атомами, і молекулами. Чому у цих випадках поняття «атом» і «молекула» збігаються?

1-8-6. Яким чином можна довести, що меркурій (II) оксид і вода є складними речовинами? З яких елементів вони складаються?

1-8-7. Крейда під час прожарювання розкладається на негашене вапно, СаО і карбон (IV) оксид. З яких елементів складається крейда?

1-8-8. Подумайте, яким чином розділити суміші речовин, що розтерті на порошок: а) крейда і кухонна сіль; б) річний пісок, цукор і деревне вугілля; в) сірка, залізний купорос (ферум (II) сульфат), купрум (II) оксид і залізні ошурки.

1-8-9. Складіть план розподілу суміші чотирьох речовин: мідних, залізних, деревних ошурків і порошку соди,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

1-8-10. Не виконуючи розрахунків, знайдіть, в якій зі сполук, формули яких  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$ , міститься більше, а в якій менше Плюмбуму на одиницю маси сполуки.

1-8-11. Чого більше за масою в мідному колчедані  $\text{CuFeS}_2$  – Купруму чи Феруму? Завдання розв'яжіть усно.

1-8-12. Порошок цинку, що частково окислений, містить 0,5% Оксигену. Скільки металічного цинку в цьому зразку (у відсотках), якщо формула оксиду цинку  $\text{ZnO}$ ?

1-8-13. Залізні руди належать до багатих, якщо вони містять не менш 50% Феруму. Чи є багатою руда, до складу якої входить 60% магнітного залізняку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ?

1-8-14. Мідні руди вважаються багатими, якщо вони містять більш ніж 2% Купруму, і бідними, якщо містять від 0,5% до 1% Купруму. До якого типу належать руди, що містять: а) 2,5% халькопіриту  $\text{CuFeS}_2$ ; б) 3% борніту  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ; в) 2,5% куприту  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; г) 3% халькозину  $\text{Cu}_2\text{S}$ ?

1-8-15. Зразок криворізької залізної руди містить 62 % Феруму у вигляді мінералу магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Визначити вміст (у відсотках) магнетиту в цій руді.

1-8-16. Яка валентність елементів у сполуках, формули яких  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{ZnS}$ ?

1-8-17. Напишіть формули оксидів таких елементів: а) Аргентум (I), б) Магній (II), в) Фосфор (V), г) Силіцій (IV), д) Вольфрам (VI).

1-8-18. Напишіть формули а) двох оксидів Ауруму, в одному з яких Аурум має валентність один, а в іншому – три, б) кадмій (II) оксиду, в) двох оксидів Хрому, в одному з яких валентність дорівнює трьом, а в іншому – шести.

## 2. ОСНОВИ КІЛЬКІСНИХ РОЗРАХУНКІВ У ХІМІЇ

### 2.1. Закон збереження маси

Впровадження кількісних методів виявилось виключно важливим етапом розвитку наукової хімії. Наслідком кількісних досліджень стало відкриття *закону збереження маси* (М.В. Ломоносов, 1756 р., А.Л. Лавуазьє, 1785 р.).

Сучасне формулювання закону збереження маси таке: **маса реагентів дорівнює масі продуктів реакції**. Під час проходження хімічної реакції загальна маса речовин, які є її учасниками, залишається незмінною.

Закон збереження маси знаходить своє пояснення в тому, що під час проходження хімічної реакції відбувається тільки перегрупування атомів. Кількість атомів і маса кожного атома залишаються незмінними. Якщо ж кількість атомів кожного елемента, а отже їх загальна маса, не змінюються, то і маса реагентів повинна завжди дорівнювати масі продуктів.

Маса речовини визначається *зважуванням*, тобто її порівнянням з відомою масою важків. Маса є однією з основних фізичних характеристик речовини. Одиницею вимірювання маси є кілограм (кг). У хімічній лабораторній практиці широко використовуються часткові від кілограма одиниці: грам (г) і міліграм (мг)

$$1 \text{ г} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \qquad 1 \text{ мг} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$$

Сучасний рівень розвитку експериментальної техніки дозволяє проводити визначення маси речовини із точністю до  $1 \cdot 10^{-6}$  г (якщо маса наважки не перевищує 50 мг).

## 2.2. Відносна атомна маса. Відносна молекулярна маса

Кожний атом має певну масу, абсолютне значення якої надзвичайно мале (від  $1 \cdot 10^{-24}$  до  $1 \cdot 10^{-22}$  г) і недоступне для безпосереднього вимірювання. Користуватися ж такими значеннями у хімічних розрахунках незручно, тому на практиці використовують *відносні атомні маси* (позначення  $A_r$ ), які є певними співвідношеннями між абсолютними масами різних атомів.

За основу шкали відносних атомних мас обрано ізоотоп Карбону  $^{12}\text{C}$ , для якого значення відносної атомної маси встановлено 12,0000 (точно). За сучасною шкалою *атомна одиниця маси* (а.о.м.) дорівнює  $1,66057 \cdot 10^{-24}$  г. Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії (ІЮПАК) кожні два роки публікує уточнені значення  $A_r$  для всіх хімічних елементів.

**Відносна атомна маса елементу – це число, що показує, у скільки разів маса одного атома даного елементу перевищує 1/12 частину маси атома ізоотопу Карбону  $^{12}\text{C}$ .**

Відносні атомні маси елементів наведено в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва. Для більшості елементів наведено значення відносних атомних мас для природної суміші ізоотопів з урахуванням вмісту кожного ізоотопу в природі, тому  $A_r$  значно відрізняються від цілочисельних значень. Наприклад, Хлор у природі зустрічається у вигляді двох ізоотопів з  $A_r = 35$  (75,77%) та з  $A_r = 37$  (24,23%), тому атомна маса елементу Хлору дорівнює:  $A_r = 35,453$ .

Кожна хімічна сполука має своє значення *відносної молекулярної маси* (позначення  $M_r$ ). **Відносна молекулярна маса хімічної сполуки – це число, яке показує, у скільки разів абсолютна маса однієї молекули цієї сполуки перевищує атомну одиницю маси.**

Оскільки основою молекули є атоми, то між відносною молекулярною масою сполуки і відносними атомними масами елементів існує прямий зв'язок. Значення  $M_r$  для сполуки знаходять за її формулою, підсумовуючи відносні атомні маси елементів, які входять до складу цієї сполуки. Слід пам'ятати, що для простих речовин, які мають молекулярну будову (цей факт відбиває їхня формула), у хімічних розрахунках треба застосовувати значення  $M_r$  (а не  $A_r$ ).

### 2.3. Закон постійності складу. Закон кратних відношень

Співвідношення мас елементів у сполуках встановлює *закон постійності складу*, який був виведений на підставі хімічного аналізу речовин (Ж.Л. Пруст, 1808 р.). Його сучасне формулювання таке: **за яким би способом не була отримана речовина, її хімічний склад і властивості залишаються постійними.** У кожній складній речовині (незалежно від способу її отримання) зберігаються незмінними співвідношення атомів і мас елементів, які входять до її складу. При цьому відношення атомів різних елементів є невеликими цілими числами. Так, для води  $\text{H}_2\text{O}$  вони складають 2:1, для карбон (IV) оксиду,  $\text{CO}_2$  – 1:2, для нітроген (III) оксиду,  $\text{N}_2\text{O}_3$  – 2:3. Ці числа якраз і визначають співвідношення складових частин речовини.

*Закон кратних відношень* (Д. Дальтон, 1803 р.) говорить: **якщо два елементи утворюють між собою декілька сполук, то маси атомів одного елемента, що припадають на одну й ту ж масу атомів іншого елемента, співвідносяться між собою як невеликі цілі числа.**

Наприклад, Сульфур утворює два оксиди –сульфур (IV) оксид  $\text{SO}_2$  і сульфур (VI) оксид  $\text{SO}_3$ . Відношення мас Сульфуру й Оксигену в  $\text{SO}_2$  дорівнює  $32 : (2 \cdot 16) = 32 : 32$ , а в  $\text{SO}_3$  відповідно  $32 : (3 \cdot 16) = 32 : 48$ . Звідси випливає, що на кожні 32 масові частки Сульфуру в цих сполуках припадає 32 і 48 масових часток Оксигену, тобто відношення масових часток Оксигену дійсно є відношенням невеликих цілих чисел ( $32 : 48 = 2 : 3$ ).

### 2.4. Кількість речовини. Мольна маса

Хімічні реакції відбуваються між речовинами, але оскільки речовини складаються з атомів, молекул та іонів, то хімічні реакції за своєю суттю є взаємодією окремих атомів, молекул або іонів.

На практиці (у промисловості або в науковій лабораторії) реакції проводять із макрокількостями речовин, кожна з яких містить дуже велику кількість частинок. Для того, щоб відрізнити мікро- й макрооб'єкти хімії, введено поняття про *кількість речовини* (позначення  $n$  або  $\nu$ ) – фізико-хімічну величину, яка характеризує макропорцію речовини. **Одиницею кількості речовини є**

**моль.** До Міжнародної системи одиниць вона введена як основна поряд з одиницями довжини, маси, часу, сили електричного струму та сили світла.

**Моль – це кількість речовини, яка містить стільки певних структурних елементів (молекул, атомів, іонів, електронів), скільки атомів міститься у 0,012 кг ізотопу Карбону  $^{12}\text{C}$ .**

Під час використання терміна "моль" треба вказувати частинки, до яких відноситься цей термін: "моль молекул водню", "моль атомів Гідрогену" та ін.

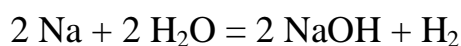
Кількість часток в одному молі будь-якої речовини, має назву *числа Авогадро*; вона дорівнює  $6,022045 \cdot 10^{23}$ . Фізико-хімічна константа, що відповідає цьому числу, має назву *сталі Авогадро* (позначення  $N_A$ )

$$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Сталу Авогадро визначено з достатньо великою точністю при використанні різних методів і об'єктів. Удосконалення техніки вимірювання дозволить їй у подальшому уточнювати значення цієї величини.

Слід нагадати, що рівняння хімічних реакцій не тільки означають те, що окремі частинки речовин реагують між собою, але також задають співвідношення між макрокількостями відповідних речовин (моль).

З рівняння хімічної реакції



впливає, що з 2 моль Na реагують 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , при цьому утворюються 2 моль NaOH і 1 моль  $\text{H}_2$ , тобто **хімічні речовини реагують між собою в кількостях, пропорційних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції**. Так, якщо в реакції бере участь 0,5 моль Na, то потрібно витратити 0,5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , при цьому утвориться 0,5 моль NaOH та 0,25 моль  $\text{H}_2$ . Слід мати на увазі, що значення мас речовин, які реагують, ніяким чином не визначаються безпосередньо рівнянням реакції, вони також непропорційні стехіометричним коефіцієнтам.

Для того, щоб співвіднести між собою кількість речовини та її масу, введено поняття про *мольну масу*, яка відповідає одиниці кількості речовини (позначення  $M$ ).

**Мольна маса – це маса 1 моль речовини.** Одиницею мольної маси є кг/моль, в хімічній практиці частіше використовується часткова одиниця – г/моль.

**Кількісне значення мольної маси для одноатомної простої речовини дорівнює відносній атомній масі елементу, а для будь якої сполуки – її відносній молекулярній масі.**

При певній масі речовини  $m$  її кількість може бути визначена за таким співвідношенням:

$$n(\nu) = m / M \quad (2.1)$$

Наприклад, якщо маса зразку натрій гідроксиду ( $M_{\text{NaOH}} = 40$  г/моль) дорівнює 120 г, кількість речовини складає:

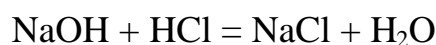
$$n_{\text{NaOH}} = 120 \text{ г} / 40 \text{ г/моль} = 3 \text{ моль.}$$

## 2.5. Еквівалент. Закон еквівалентів

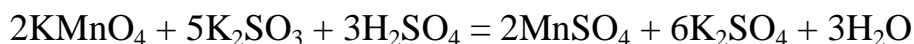
Під час розгляду численних формул хімічних сполук і рівнянь хімічних реакцій стає очевидним, що елементи сполучаються один з одним не в будь-яких кількостях, а речовини реагують між собою також не у довільних співвідношеннях. Власне, формули хімічних сполук і вказують на те, у яких кількостях елементи рівноцінні (еквівалентні) під час утворення сполуки, а рівняння реакції вказує, в яких кількостях реагенти й продукти еквівалентні під час проходження даної реакції.

*Еквівалентом* називають реальну або умовну частинку речовини, яка може приєднувати, визволяти або бути будь-яким іншим чином еквівалентною одному іону  $\text{H}^+$  в обмінних кислотно-основних реакціях або одному електрону в окисно-відновних реакціях.

Наприклад, у реакції

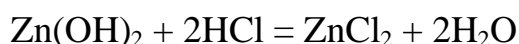


еквівалентом буде реальна частка – іон  $\text{Na}^+$ ; у реакції



еквівалентами будуть умовні частки:  $1/5$  молекули  $\text{KMnO}_4$  та  $1/2$  молекули  $\text{K}_2\text{SO}_3$ .

В обмінній реакції



одному іону  $\text{H}^+$  еквівалентна  $1/2$  молекули  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Числа  $1/5$  та  $1/2$  мають назву *фактора еквівалентності* ( $f_{\text{екв.}}$ ). Маса 1 моль еквівалентів має назву *мольної маси еквівалентів* ( $M_{\text{екв.}}$ , г/моль). Мо-

льна маса еквівалентів пов'язана з мольною масою речовини співвідношенням

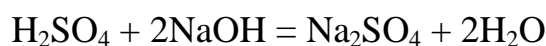
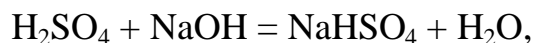
$$M_{\text{екв.}} = f_{\text{екв.}} \cdot M \quad (2.2)$$

Очевидно, що одна й та ж хімічна речовина в різних реакціях матиме різні значення  $M_{\text{екв.}}$ . Так,  $\text{KMnO}_4$  у наведеній окисно-відновній реакції має значення фактора еквівалентності  $1/5$ , коли ж ця речовина бере участь в обмінній реакції, наприклад,



$$\text{то } f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1.$$

Якщо в складі молекули є декілька здатних до обміну катіонів чи аніонів, то для знаходження  $f_{\text{екв.}}$  треба знати рівняння реакції. Так, у випадку реакцій



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{дорівнює відповідно } 1 \text{ і } 1/2.$$

У випадку реакцій, які проходять за участю газів, при розрахунках приходиться використовувати поняття «еквівалентний об'єм газу» ( $V_{\text{екв.}}$ ). Це об'єм, який займає 1 моль еквівалентів даної газоподібної речовини:

$$V_{\text{екв.}} = f_{\text{екв.}} \cdot V_M \text{ (л/моль)}, \quad (2.3)$$

де  $V_M$  – мольний об'єм газу.

Для н.у.

$$V_{\text{екв.}} = f_{\text{екв.}} \cdot 22,4 \text{ (л/моль)} \quad (2.4)$$

Закон еквівалентів має таке формулювання: **маси речовин, що вступають до хімічних реакцій ( $m_1, m_2, \dots$ ), є пропорційними їх мольним масам еквівалентів ( $M_{\text{екв.}(1)}, M_{\text{екв.}(2)}, \dots$ ).**



Математичний запис закону еквівалентів

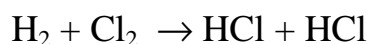
$$m_1 : m_2 = M_{\text{екв.}(1)} : M_{\text{екв.}(2)} \quad (2.5)$$

Використання поняття про еквівалент значно спрощує хімічні розрахунки.

## 2.6. Хімічні газові закони. Мольний об'єм газу

У хімічних процесах об'єм реакційної суміші, на відміну від маси, яка зберігається постійною, може змінюватись, іноді дуже істотно. Це відбувається, якщо у реакції беруть участь або утворюються газоподібні речовини. Зміна об'єму кожного газу підкоряється певним закономірностям. **Об'єм газу за постійних фізичних умов є пропорційним масі газу.** Звідси випливає, що при хімічних розрахунках маси газів можна замінити їхніми об'ємами. Об'ємні співвідношення в хімічних реакціях між газами визначає *закон об'ємних відношень*, який був встановлений дослідним шляхом (Ж.Л. Гей-Люссак, 1801 р.): **в хімічних реакціях об'єми газоподібних речовин (реагентів і продуктів) відносяться між собою, як невеликі цілі числа.**

Наприклад, під час взаємодії водню з хлором одна об'ємна частина молекулярного водню і така ж об'ємна частина молекулярного хлору утворюють дві об'ємні частини хлороводню



Основним газовим законом є *закон Авогадро*, який був висловлений спочатку як гіпотеза (А. Авогадро, 1811 р.): **рівні об'єми різних газів за однакових фізичних умов містять одну й ту ж кількість молекул.**

Закон Авогадро пояснює прості об'ємні відношення газів, які реагують і утворюються, як це було встановлено Гей-Люссаком.

Виходячи із зазначеної гіпотези, Авогадро розробив спосіб визначення мольної маси  $M_B$  невідомого газу В (або пари) за встановленою густиною  $D_A$  цього газу за іншим (відомим) газом А (*відносна густина газу*)

$$M_B = D_A \cdot M_A \quad (p, T = \text{const}) \quad (2.6)$$

З важливих положень про те, що один моль будь-якої речовини містить кількість частинок, яка дорівнює числу Авогадро, а також, що рівні

кількості часток різних газів за однакових фізичних умов містяться у рівних об'ємах цих газів, впливає такий висновок: **рівні кількості будь-яких газоподібних речовин за однакових фізичних умов (тиску, температури) займають рівні об'єми.**

Зокрема, об'єм одного моль будь-якого газу має (при  $p, T = \text{const}$ ) одне й те ж значення. Таким чином, рівняння реакції, яка відбувається за участю газів, задає не тільки співвідношення їхніх кількостей і мас, але й також їхніх об'ємів. Об'єм газу (при  $p, T = \text{const}$ ), який містить 1 моль речовини, має назву *мольного об'єму* (позначення  $V_M$ ). Одиниця мольного об'єму –  $\text{м}^3/\text{моль}$ , але частіше використовують часткові одиниці –  $\text{л}/\text{моль}$ ,  $\text{дм}^3/\text{моль}$ .

При тиску 101,3 кПа і температурі 273,15 К (нормальні умови; н.у.) мольний об'єм газу, який за властивостями наближається до ідеального, дорівнює

$$V_M = 2,241383 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль} \approx 22,4 \text{ л}/\text{моль}$$

Мольний об'єм газу за нормальних умов є фундаментальною величиною, яка широко використовується в хімічних і технологічних розрахунках.

Якщо відомий об'єм деякого газу  $V$  знаходиться при нормальних умовах, то можна визначити кількість речовини  $n$ , і навпаки, за кількістю речовини  $n$  у даній порції газу можна знайти об'єм цієї порції  $V$

$$n = V / V_M; \quad V = V_M \cdot n \quad (2.7)$$

Наприклад, в  $1 \text{ м}^3$  деякого газу (за н.у.) кількість речовини дорівнює  $n = 1000 \text{ (л)} / 22,4 \text{ (л}/\text{моль}) = 44,6 \text{ моль}$ , а порція деякого газу (за н.у.), кількість речовини в якій дорівнює 5,2 моль, займає об'єм  $V = 22,4 \text{ (л}/\text{моль}) \cdot 5,2 \text{ (моль)} = 116,5 \text{ л}$

## 2.7. Стан ідеального газу

Частинки (атоми, молекули) реально існуючих газів мають власні розміри, займають деякий об'єм простору й є не зовсім незалежними одна від одної. Сили фізичної взаємодії між частинками газу перешкоджають їхньому руху й зменшують їхню рухомість. Тому газові закони й їх наслідки достатньо суворо виконуються тільки для розріджених реальних газів, в яких відстані між частинками значно перевищують власний розмір частинок, а взаємодія між час-

тинками зведена до мінімуму. Під тиском, який наближається до атмосферного, закони стають наближеними, а при високому тиску не виконуються зовсім. У зв'язку з цим була прийнята абстракція – *стан ідеального газу*, при якому частинки газу розглядають як геометричні точки з нульовими розмірами, що не взаємодіють одна з одною. Реальний газ наближається до моделі ідеального газу тим ближче, чим більше відрізняються температура рівноважної конденсації цього газу і та температура, при якій цей газ знаходиться. У хімічних реакціях, наведених вище, нормальні умови практично не реалізуються. Тому перш, ніж проводити будь-які розрахунки або зіставлення, виміряні за деяких інших умов об'єми газів необхідно перераховувати.

Для приведення об'єму газу до нормальних умов можна користуватися *рівнянням об'єданого газового закону* (Б.П.Е. Клапейрон, 1834 р.)

$$pV/T = \text{const} \quad \text{або} \quad pV/T = p_0V_0/T_0, \quad (2.8)$$

де  $p$ ,  $V$  і  $T$  – параметри деякого стану ідеального газу;  $p_0$ ,  $V_0$  і  $T_0$  – параметри, які відповідають нормальним умовам.

Співвідношення  $pV/T$  є сталою величиною при будь-яких значеннях  $p$  і  $T$  для будь-якого вимірюваного об'єму ідеального газу, тому воно є сталим і для мольного об'єму ідеального газу за нормальних умов.

Оскільки добуток об'єму на тиск є енергією, то й добуток одиниць об'єму ( $\text{м}^3$ ) і тиску (Па) також є одиницею енергії – джоуль (Дж). Тому значення сталої  $R$  складає:  $R = 8,31441 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ . Фізико-хімічна стала  $R$  має назву *універсальної газової сталої*.

Співвідношення між параметрами ідеального газу описується *рівнянням Клапейрона - Менделєєва*

$$pV = nRT \quad (2.9)$$

Це рівняння встановлює зв'язок між тиском, об'ємом і температурою будь-якої порції газу з властивостями ідеальної моделі, тому має назву *рівняння стану ідеального газу*. Рівняння стану ідеального газу дозволяє проводити розрахунки параметрів реальних газів за фізичних умов, які відрізняються від нормальних. Оскільки майже всі металургійні процеси відбуваються за умов, які значною мірою відрізняються від нормальних (температура процесів складає сотні чи тисячі градусів, а тиск досягає кількох атмосфер),

то розрахунки об'ємів газів, які використовуються, проводяться саме за цим рівнянням.

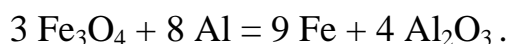
## 2.8. Стехіометричні розрахунки

На підставі закону збереження маси й закону постійності складу для необоротної реакції (тієї, що проходить повністю в одному напрямку) за відомим значенням маси однієї речовини (реагенту чи продукту) можна розрахувати значення мас всіх інших речовин, які беруть участь у реакції. При цьому рівняння реакції має бути точно відомим. Такі розрахунки мають назву *стехіометричних*.

Стехіометричні розрахунки за рівнянням реакції базуються на співвідношенні  $m_A / m_B = n_A M_A / n_B M_B$ . (2.10)

Розв'язання типового завдання з визначенням маси одного з реагентів (або продуктів) включає такі послідовні етапи:

1. Складання рівняння хімічної реакції, наприклад,



2. За умовою завдання встановлюють, маса якої речовини відома, і маси яких речовин треба визначити. В наведеному прикладі потрібно визначити масу реагентів ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{Al}$ ), якщо відома маса одного з продуктів – заліза (500 г).

3. Знаходять мольні маси речовин, які беруть участь у реакції,

$$M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ г/моль} \quad M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 231,54 \text{ г/моль} \quad M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ г/моль}.$$

4. Встановлюють значення стехіометричних кількостей тих самих речовин

$$n_{\text{Al}} = 8 \text{ моль} \quad n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 3 \text{ моль} \quad n_{\text{Fe}} = 9 \text{ моль}.$$

5. Записують розрахункові формули, підставляють значення відомих величин і знаходять значення шуканих величин.

$$m_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Fe}} n_{\text{Al}} M_{\text{Al}}}{n_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}} = \frac{500(\text{г}) \cdot 8(\text{моль}) \cdot 26,68(\text{г/моль})}{9(\text{моль}) \cdot 55,85(\text{г/моль})} = 214,7\text{г};$$

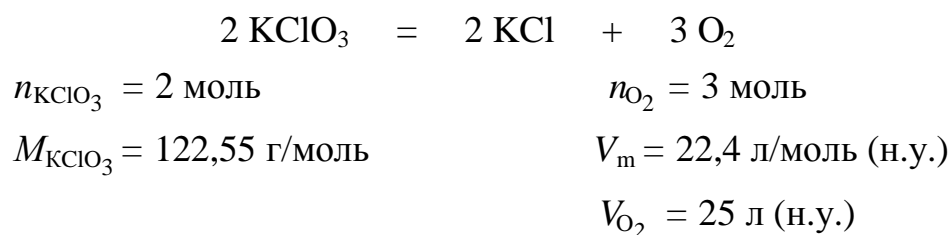
$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{m_{\text{Fe}} n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{n_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}} = \frac{500(\text{г}) \cdot 3(\text{моль}) \cdot 231,54(\text{г/моль})}{9(\text{моль}) \cdot 55,85(\text{г/моль})} = 691,0\text{г}.$$

6. Формулюють відповідь завдання. В даному прикладі для отримання 500 г заліза відповідно до стехіометрії реакції потрібно взяти 214,7 г Al і 961,0 г Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Якщо учасниками реакції є гази, то для спрощення стехіометричних розрахунків (при заданому чи шуканому значенні об'єму газу) використовують значення мольного об'єму газу  $V_M$  замість його мольної маси.

Приклад. Потрібно визначити масу калій хлорату, під час термічного розкладання якого зібрано 25 л кисню (н.у.).

1. Записують рівняння реакції і значення похідних величин



2. Розраховують масу калій хлорату

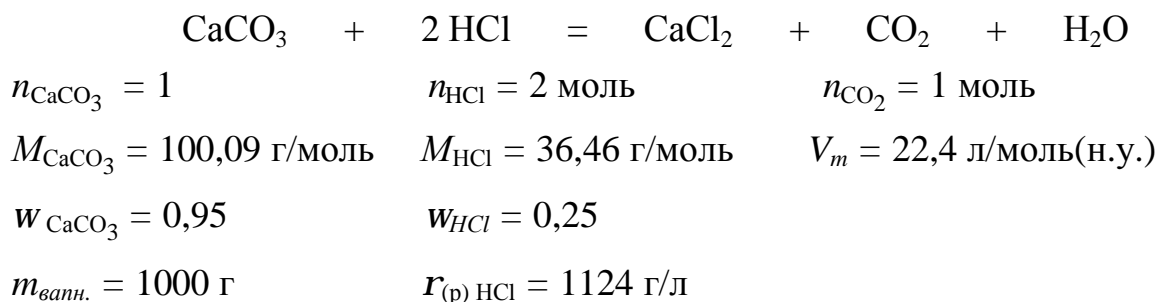
$$m_{\text{KClO}_3} = \frac{V_{\text{O}_2} n_{\text{KClO}_3} M_{\text{KClO}_3}}{n_{\text{O}_2} V_m} = \frac{25(\text{л}) \cdot 2(\text{моль}) \cdot 122,5(\text{г/моль})}{3(\text{моль}) \cdot 22,4(\text{л/моль})} = 91,2\text{г.}$$

Таким чином, відповідно до стехіометрії даної реакції для отримання 25 л O<sub>2</sub> потрібно взяти 91,2 г KClO<sub>3</sub>.

У багатьох стехіометричних розрахунках існує необхідність використовувати відомості про склад розчину.

Приклад. Під час взаємодії 1 кг вапняку, що містить 95% кальцій карбонату, з 25%-ною хлоридною кислотою, утворюється карбон (IV) оксид. Треба розрахувати об'єм добутого газу (за н.у.) і об'єм використаної кислоти, якщо її густина при 20<sup>0</sup>C дорівнює 1124 г/л.

1. Записують рівняння реакції і значення вихідних величин



розраховують об'єм карбон (IV) оксиду і об'єм кислоти

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} n_{\text{CO}_2} V_m}{n_{\text{CaCO}_3} M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{0,95 \cdot 1000 (\text{г}) \cdot 1 (\text{моль}) \cdot 22,4 (\text{л/моль})}{1 (\text{моль}) \cdot 100,09 (\text{г/моль})} = 212,6 \text{ л};$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{m_{(\text{p})\text{HCl}}}{\rho_{\text{HCl}}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\omega_{\text{HCl}} \rho_{\text{HCl}}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} n_{\text{CaCO}_3} M_{\text{HCl}}}{n_{\text{CaCO}_3} M_{\text{CaCO}_3} \omega_{\text{HCl}} \rho_{\text{HCl}}} =$$

$$= \frac{0,95 \cdot 1000 (\text{г}) \cdot 2 (\text{моль}) \cdot 36,46 (\text{г/моль})}{1 (\text{моль}) \cdot 100,09 (\text{г/моль}) \cdot 0,25 \cdot 1124 (\text{г/л})} = 2,46 \text{ л}.$$

Таким чином, відповідно до стехіометрії реакції добуто (за н.у.) 212,6 л  $\text{CO}_2$  й витрачено 2,46 л 25%-ної хлоридної кислоти.

Стехіометричні розрахунки широко застосовуються при складанні матеріальних або теплових балансів численних технологічних операцій у металургійному виробництві.

## 2.9. Контрольні питання і вправи

2-9-1. Який об'єм карбон (IV) оксиду утворюється під час розкладання 2,21 г малахіту  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , якщо при цьому утворилось 1,59 г купрум (II) оксиду та 0,18 г води?

2-9-2. Під час спалювання 2 г суміші сірки й вугілля утворилося 6 г суміші сульфур (IV) оксиду й карбон (IV) оксиду. Визначити маси сірки й вугілля у вихідній наважці?

2-9-3. 36,94 г плюмбум (II) оксиду нагрівали у струмі водню. Після того, як нагрівання було закінчено, маса оксиду, який залишився, і свинцю, який утворився, складала 36,14 г. Скільки води утворилось у цьому досліді?

2-9-4. Які маси купрум (II) оксиду, води і карбон (IV) оксиду повинні утворитися під час розкладання 111 г малахіту  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ?

2-9-5. Чи однакова кількість води утворюється під час відновлення воднем 10 г купрум (I) оксиду,  $\text{Cu}_2\text{O}$  і 10 г купрум (II) оксиду,  $\text{CuO}$ ?

2-9-6. Під час відновлення воднем зразків купрум (I) оксиду  $\text{Cu}_2\text{O}$  й плюмбум оксиду  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  у кожному випадку було отримано 3,6 г пари води. Які маси оксидів були взяті для реакції?

2-9-7. Які маси ферум оксиду  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і станум (IV) оксиду  $\text{SnO}_2$  потрібно взяти для того, щоб під час відновлення вугіллям добути 10 г кожного металу?

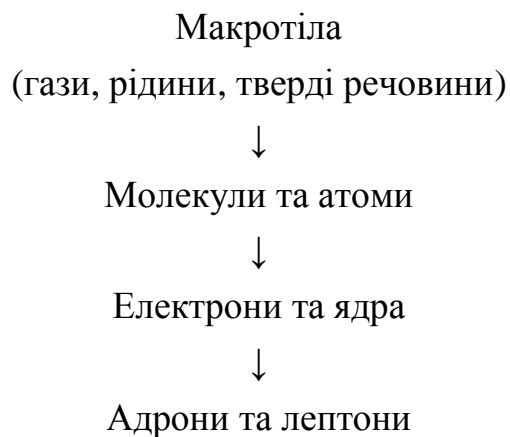
- 2-9-8. Під час відновлення оксидів  $ZnO$ ,  $CuO$ ,  $Fe_3O_4$  і  $PbO_2$  карбон (II) оксидом  $CO$  було добуто 10 г кожного металу. Скільки всього літрів карбон (II) оксиду (виміряного за н.у.) було використано?
- 2-9-9. Розрахуйте масу (г): а) одного атома Аргентуму, б) однієї молекули води.
- 2-9-10. У скільки разів абсолютна маса одного атома Алюмінію більша за абсолютну масу одного атома Берилію?
- 2-9-11. За відомою густиною міді ( $8,92 \text{ г/см}^3$ ) розрахуйте об'єм, який припадає на один атом Купруму в кристалічних ґратках простої речовини.
- 2-9-12. Яку масу (г) мають а) 1 моль молекулярного кисню; б) 1 моль водню; в) 1 моль аргону?
- 2-9-13. В якій масі сульфур (IV) оксиду  $SO_2$  міститься стільки ж моль, скільки їх міститься у 2 г кисню  $O_2$ ?
- 2-9-14. Визначити кількість речовини (моль) у а) 9 г води; б) 1 г водню  $H_2$ ; в) 71 г натрій сульфату  $Na_2SO_4$ ; г) 1 г карбон (IV) оксиду  $CO_2$ .
- 2-9-15. Яку масу заліза (г) потрібно взяти для того, щоб мати стільки ж атомів, скільки їх міститься в 1 г водню  $H_2$ ?
- 2-9-16. Середній вміст Кальцію й Калію за масою в земній корі складає відповідно 3,4% і 2,5%. Яких атомів – Калію чи Кальцію – більше в земній корі?
- 2-9-17. До складу людського тіла входить в середньому 65% Оксигену, 18% Карбону і 10% Гідрогену за масою. Яких атомів більш за все в людському тілі?
- 2-9-18. У якій кількості калій хлориду стільки ж Калію, скільки його в 5 моль калій сульфату  $K_2SO_4$ , в 17,4 г калій сульфату  $K_2SO_4$ , в 0,3 моль калій нітрату  $KNO_3$ , в 50,5 г калій нітрату  $KNO_3$ ?
- 2-9-19. Густина рідкого кисню при  $-183^\circ C$  становить  $1,14 \text{ г/см}^3$ . У скільки разів збільшиться об'єм кисню під час його переходу з рідкого до газоподібного стану за нормальних умов?
- 2-9-20. Змішали 5 л азоту і 1 л кисню. Скільки молекул азоту припадає в цій суміші на одну молекулу кисню?
- 2-9-21. На терезах врівноважено склянку місткістю 0,5 л, після чого повітря з неї витиснули карбон (IV) оксидом (н.у.). Який вантаж і на яку чашку терезів потрібно покласти для того, щоб відновити рівновагу?

### 3. БУДОВА РЕЧОВИНИ

Ще раз нагадаємо, що хімія – це наука про властивості речовини та її перетворення. Численні закони хімії були встановлені на підставі безпосередньо вимірюваних величин, таких як об'єм газоподібної чи рідкої речовини, її кількість, температура, тиск, тобто знані параметри макрорівня.

Але для пояснення цих законів потрібні уявлення та теорії, які оперують поняттями, пов'язаними з будовою речовини. У хімії це рівень атомів і молекул. Але й цього рівня недостатньо для розуміння періодичного закону й такого основного поняття, як "хімічний зв'язок". Для їхнього пояснення необхідно перейти на рівень ядер та електронів, з точки зору якого всі форми існування речовини, які вивчаються хімією, – атоми, молекули, іони, радикали, молекулярні комплекси, координаційні сполуки та ін. – розглядаються як відповідні об'єднання ядер та електронів.

Подібного роду ієрархія рівнів, в якій кожний наступний рівень служить для пояснення попереднього, є, взагалі кажучи, характерною рисою сучасної природознавчої картини світу. У першому наближенні поведінка матеріальних об'єктів, які вивчаються фізикою, хімією чи біологією, пояснюється на підставі ланцюжку рівнів, який показано на схемі



Останній рівень є необхідним для пояснення структури атомних ядер та особливостей ядерних перетворень. На цьому рівні субатомні частинки класифікуються за типом взаємодій, в яких вони можуть брати участь.



Лептони – це частинки, які беруть участь у так званій слабкій взаємодії, що відповідає за нестабільність ядер, а також у ще більш слабкій гравітаційній взаємодії. До чотирьох добре вивчених лептонів входять електрон, мюон та два типи нейтрино – електронне та мюонне.

Адрони утворюють інший клас частинок, які беруть участь у сильній ядерній взаємодії (сама назва "адрони" означає частинки, що сильно взаємодіють). Адрони підрозділяють на дві групи: баріони (протон, нейтрон, гіперон) та мезони.

Слід зауважити, що під час переходу від верхніх рівнів наведеної схеми до нижніх мова не йде про зведення біології до хімії, а хімії до фізики і тим самим до втрати специфічності або самостійності цих наук. Навпаки, це ніщо інше як використання фундаментальних законів більш глибоких рівнів з метою теоретичного пояснення якісної специфічності верхніх рівнів.

Для розуміння властивостей речовини, виходячи з її атомно-молекулярної будови, необхідно знати закони, які визначають поведінку окремих атомів і молекул. Атоми й молекули є різними сполученнями важких ядер з позитивним зарядом та легких електронів, які заряджені негативно. Закони, що визначають властивості атомів і молекул як властивості електронно-ядерної матерії, є предметом досліджень квантової механіки.

Першим етапом становлення квантової механіки можна вважати відкриття М. Планком формули для густини теплового випромінювання (1900 р.) та її тлумачення А. Ейнштейном на підставі поняття про фотон (1905 р.). Далі Н. Бор сформулював ряд постулатів про можливі стани атомних систем та частоту світлової хвилі, яку випускає атом під час переходу з одного стану до іншого (1913 р.). Осмислення теорії Н. Бора привело до створення наприкінці 20-х рр. двох варіантів квантової механіки – матричної механіки В. Гейзенберга (1925 р.) та хвильової механіки Е. Шредінгера (1926 р.). Гайтлер і Лондон (1927 р.) у термінах хвильової механіки розглянули хімічний зв'язок у молекулі  $H_2$  й заклали підвалини одного з методів квантової хімії – методу валентних зв'язків. Інший метод – метод молекулярних орбіталей було розвинуто Маллікеном у 1928 – 1932 рр.

Після створення на початку 50-х рр. ЕОМ з'явилися перші програми квантово-хімічних розрахунків. Зараз на підставі методу молекулярних орбіталей створено різноманітне програмне забезпечення, використовуючи яке, можна з високим ступенем вірогідності знайти як індивідуальні характеристики молекул (геометричну будову, розподіл зарядів та ін.), так і переважні напрямки тих чи інших хімічних реакцій за участю декількох молекул. Тому з'являються підстави для того, щоб сказати, що "... вже наступила ера обчислювальної хімії, коли сотні (якщо не тисячі) хіміків для вивчення усе нових і нових проблем будуть переходити від лабораторних робіт до обчислювальних машин" (Маллікен).

Тому ознайомлення з основами квантової механіки конче необхідно усім, хто вивчає сучасну хімію, для кого знання хімічних законів є основою глибокої професійної підготовки.

### **3.1. Будова атома**

Атом є квантовою системою, яка містить негативно заряджені мікрооб'єкти – електрони, що рухаються в електростатичному полі, створеному позитивно зарядженим ядром. У хіміків у першу чергу зацікавленість викликають стаціонарні характеристики атомів, що не залежать від часу, такі, наприклад, як енергія зв'язку електронів з ядром. Квантова механіка дає спосіб знаходження таких характеристик у вигляді розв'язків стаціонарного рівняння Е. Шредінгера.

#### **3.1.1. Квантова механіка стаціонарних станів**

Історичний шлях становлення квантової механіки був досить складним. Перший крок у новому напрямку зробив М. Планк. Він встановив, що розподіл інтенсивності електромагнітного випромінювання у замкнутій порожнині, який спостерігається при фіксованій температурі, вдається пояснити теоретично, тільки якщо припустити, що на випромінювання кожної частоти припадає лише деяка точно визначена кількість енергії. Ця кількість енергії завжди виявляється кратною порціям (латинською мовою порція – це *svant*)  $h\nu$

$$E = h\nu, \quad (3.1)$$

де  $\nu$  – частота випромінювання;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – стала Планка.

Оскільки в класичній фізиці ніякого зв'язку між енергією та частотою випромінювання не існує, то його можливо встановити лише у рамках нової теорії – квантової механіки. А. Ейнштейн припустив, що світло не тільки випромінюється у вигляді порцій енергії, але й поглинається такими ж порціями. На підставі цього він дав пояснення явищу випускання електронів речовиною під дією світла, яке поглинається цією речовиною (явище фотоефекту). Класична фізика була неспроможною пояснити також цей феномен. Іншою науковою загадкою, для розв'язання якої також довелося звернутися до співвідношення (3.1), була складна структура оптичних атомних спектрів. Наприкінці XIX ст. було встановлено, що спектри випускання вільних атомів складаються з набору ліній (лінійчастий характер). Наприклад, лінійчастий спектр Гідрогену (рис. 3.1) у видимій частині довжин хвиль (390–700 нм) має чотири лінії (656, 486, 434, 410 нм). Класична фізика не могла пояснити ані лінійчастий характер спектрів, ані ті закономірності, що спостерігаються у структурі серій спектральних ліній. Більш за те, запропонована планетарна модель атома Резерфорда (1911 р.), відповідно до якої атом складається з позитивно зарядженого ядра та електронів, які обертаються навколо нього, була нестійкою, оскільки електрони повинні випромінювати енергію. Повна ж енергія атома зберігається постійною, тоді енергія електрону має зменшуватися і, як наслідок, він повинен падати за спіраллю на ядро.

У 1913 р. Н. Бор показав, що достатньо постулювати три правила для того, щоб повністю пояснити лінійчастий спектр атома Гідрогену і навіть передбачити існування невідомих на той час спектральних серій.

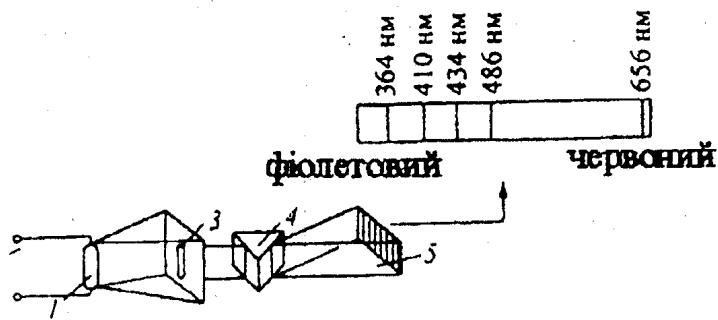
1. Атоми побудовані за моделлю Резерфорда, але електрони рухаються стаціонарними колоподібними орбітами без випромінювання.

2. Стаціонарні орбіти електронів визначаються за умови

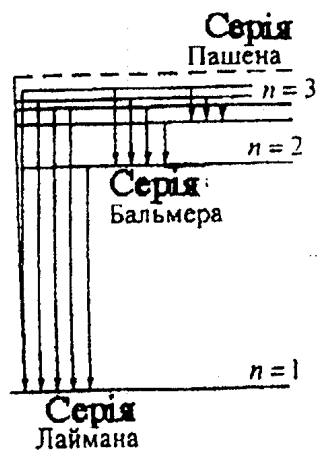
$$mV \cdot 2\pi r = nh, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.2.)$$

де  $m$  – маса електрону,  $V$  – його швидкість,  $r$  – радіус орбіти;  $n$  – квантове число.

Значення  $n = 1$  відповідає нижчій стаціонарній орбіті,  $n = 2$  – наступній і т.д.



a



б

**Рис. 3.1.** Утворення лінійчастого спектра випускання Гідрогену під час перепускання крізь призму світла, яке випромінюється водневою лампою (a) та схема рівнів енергії в атомі Гідрогену за Бором (б)

1 – воднева лампа; 2 – джерело збудження; 3 – щілина-коліматор;  
4 – призма; 5 – приймаючий устрій

3. Один з електронів атома можна перемістити на вільну зовнішню орбіту, внаслідок чого виникає "збуджений" атом з більшою енергією. Потім електрон може перескочити із зовнішньої орбіти на вільну внутрішню, при цьому атом в силу закону збереження енергії випускає надлишок енергії у вигляді кванту

$$E_3 - E_2 = h\nu_{зв}, \quad (3.3)$$

де  $\nu_{зв}$  – частота випромінювання, що відповідає даному переходу.

Для Гідрогену нижчий енергетичний рівень відповідає  $n = 1$ . Величина  $E_1 = -13,6$  еВ. Енергії більш високих орбіт дорівнюють

$E_2 = -3,40$  еВ ( $n = 2$ );  $E_3 = -1,51$  еВ ( $n = 3$ ). При цьому, хоча енергія віддалених орбіт менша за абсолютною величиною, всі енергії негативні. Тому величина енергії  $-3,4$  еВ є більшою за величину  $-13,6$  еВ. Отже, найближча до ядра орбіта має найнижчу енергію.

Негативне значення енергії пояснюється вибором нуля при відліку потенціальної енергії таким чином, що електронам, які знаходяться в атомі, відповідає енергія  $E < 0$ . Для того, щоб відірвати електрон від атома, треба витратити енергію, яка відповідає енергії зв'язку і має назву *енергії іонізації*.

Енергія іонізації Гідрогену згідно з експериментальними даними дорівнює  $13,6$  еВ. Вона відповідає вириванню електрона з нижчого стану  $E_1 = -13,6$  еВ під час переходу до стану з  $E = 0$ , коли електрон стає вільним.

Дозволені значення енергії звичайно зображуються у вигляді схеми енергетичних рівнів. Для Гідрогену таку схему рівнів наведено на рис. 3.1, б. Нижчому енергетичному рівню (або стану) відповідає енергія  $E_1$ ; він має назву основного стану. Більш високі стани ( $E_2, E_3, \dots$ ) є збудженими. При кімнатній температурі майже всі атоми Гідрогену знаходяться в основному стані. При більш високих температурах або в електричному розряді багато електронів переходить до збудженого стану. Електрон, що був у збудженому стані, може перейти до низького стану, випускаючи при цьому енергію (фотон). Цими переходами у межах боровської моделі зумовлені спектри випускання збуджених атомів. Вертикальними стрілками на рис. 3.1, б вказано переходи, що відповідають різним спектральним лініям.

Слід визнати, що Бору вдалось створити модель атома, відповідно до якої була точно завбачена енергія іонізації Гідрогену та всі його спектральні лінії. Однак спроби розповсюдити цю теорію на більш складні атоми були негативними. Вже в середині 20-х рр. стало ясно, що потрібен якийсь загальний принцип, з якого б логічно виходили як розглянуті результати Бора для атома Гідрогену, так і емпіричні закономірності у спектрах багатоелектронних атомів, що спостерігаються. Вище було сказано про те, що А. Ейнштейн припустив, що світло і випромінюється, і поглинається дискретними порціями – квантами, які мають енергію  $E = h\nu$ . Ці кванти мають імпульс  $p = h\nu / c$ , або  $p = h / \lambda$ . Ці прості співвідношення стали вихідним пунктом у теоретичних розробках Л. де Бройля (1923 р.), який припустив,

що не тільки з фотоном, але з будь-яким мікрооб'єктом, наприклад електроном, який має масу  $m$  і рухається зі швидкістю  $V$  і, таким чином, має імпульс  $p = mV$ , пов'язана хвиля

$$\lambda = h / p. \quad (3.4)$$

Він також показав, що цю хвилю у випадку електронів можна виявити за явищем дифракції, аналогічним дифракції рентгенівських променів на кристалічних матеріалах. Незабаром (1927 р.) дифракція електронів була дійсно встановлена Девісоном і Джермером у дослідах з розсіювання електронів на кристалах нікелю.

Таким чином, відповідно до рівняння Л. де Бройля мікрооб'єкт одночасно поєднує в собі як корпускулярні, так і хвильові властивості. Ніхто не знає, як йому це вдається, оскільки для частинки притаманна локалізація в просторі, а для хвилі – навпаки, безмежна протяжність. Однак ця обставина, коли взаємозв'язок корпускулярних та хвильових властивостей не піддається тлумаченню в межах звичайних понять, не відміняє сам факт існування цього взаємозв'язку. Більш за те, він може бути використаним для створення математичної моделі мікрооб'єкта.

Дійсно, якщо нам вдається математично описати один з боків мікрооб'єкта (корпускулярний чи хвильовий), то і про інший можна буде винести певні міркування, оскільки вони пов'язані між собою. Природно, ці міркування будуть мати ймовірний характер, але саме залучення імовірних уявлень дозволяє розв'язати протиріччя між поняттями частинки та хвилі.

З точки зору математики зручно виходити з добре формалізованого поняття хвилі. Тому, якщо ми констатуємо, що з мікрооб'єктом можна пов'язати хвилю де Бройля, то одразу виникає можливість використати аналогію з іншими хвилями, навіть якщо нам не зовсім зрозуміла природа цієї хвилі. Так, відомо, що будь-якій хвилі, що біжить, тобто розповсюджується в одному напрямку з постійною довжиною  $\lambda$ , можна поставити у відповідність гармонічний періодичний процес, який описується диференціальним рівнянням

$$\frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} S = 0, \quad (3.5)$$

де  $S$  – зміщення хвилі в точці  $x$ .

У випадку хвилі де Бройля для  $\lambda$  справедливе співвідношення (3.4). Якщо підставити (3.4) до (3.5) та ввести позначення  $\hbar = h / (2\pi)$ , отримаємо

$$\frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} S = 0. \quad (3.6)$$

Оскільки ми розглядаємо тільки хвильову компоненту мікрооб'єкта, то не можна нічого сказати про його швидкість як частинки і тим самим визначити його імпульс.

Чудова догадка Е. Шредінгера (1926 р.) полягала в тому, щоб виразити імпульс мікрооб'єкта через його повну енергію  $E$ , яка визначається як сума кінетичної та потенціальної енергій

$$E = p^2/2m + U(x), \quad (3.7)$$

де  $U(x)$  – потенціальна енергія мікрооб'єкта, яка залежить від  $x$ .

Згідно з Шредінгером позначимо  $\Psi = S$  та, враховуючи (3.7), представимо рівняння (3.6) у вигляді

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \Psi = 0. \quad (3.8)$$

Рівняння (3.8) – це окремий випадок відомого рівняння Шредінгера – стаціонарне (що не містить часу) одномірне рівняння Шредінгера, розв'язуючи яке можна знайти хвильову функцію мікрооб'єкта  $\Psi(x)$ . Якщо ми знайшли  $\Psi(x)$ , то ймовірне місцезнаходження об'єкта на осі  $x$ , як показав М. Борн (1927 р.), можна зв'язати з інтенсивністю хвилі де Бройля, яка для будь-якої хвилі дорівнює квадрату зміщення, або у нашому випадку  $\Psi^2(x)$ . Отже,  $\Psi^2(x)$  – це ймовірність знайти мікрооб'єкт між точками  $x$  та  $x + dx$ . При цьому треба мати на увазі, що повна ймовірність знайти мікрооб'єкт у всій зоні визначення  $\Psi(x)$  дорівнює одиниці.

Основна риса рівняння Шредінгера полягає в тому, що рівні енергії мікрооб'єкта, який знаходиться у "пов'язаному стані", з'являються не завдяки якимось постулатам, як у Бора, а як наслідок граничних умов до цього рівняння. Саме граничні умови квантують рух мікрооб'єкта в обмеженій зоні, оскільки для їх виконання хвильова функція повинна "прилаштуватися" відповідним чином єдиний вільний параметр – повну енергію мікрооб'єкта.

Перехід до двомірної та тримірної задач про частинку в потенційній ямі є узагальненням одновірної задачі. Так, у випадку трьох вимірювань стаціонарне рівняння Шредінгера буде мати такий вигляд:

$$\left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x, y, z)] \psi = 0. \quad (3.9)$$

Таким чином, рівняння Шредінгера зводиться завдання знаходження стаціонарних рівнів енергії мікрооб'єкта до чітко визначеної математичної проблеми – розв'язання диференційного рівняння другого порядку при фіксованих граничних умовах.

### 3.2. Атом Гідрогену

Атом Гідрогену має просту будову: в ньому є тільки один електрон, який рухається в полі ядра. Для такої системи функція потенціальної енергії, що входить до рівняння Шредінгера, має вигляд

$$U = -e^2 / r, \quad (3.10)$$

де  $r$  – відстань від ядра.

Під час розв'язання рівняння Шредінгера в даному випадку користуються полярною системою координат, центр якої співпадає з ядром атома (рис. 3.2). Якщо в прямокутній системі координат положення частки визначається координатами  $x$ ,  $y$  і  $z$ , то в полярній системі воно позначається радіусом-вектором  $r$  (відстанню частки від центра системи координат) та кутами  $\theta$  (кут широти) та  $\varphi$  (кут довготи).

Внаслідок розв'язання рівняння отримують хвильову функцію  $\psi$  у вигляді добутку трьох функцій, кожна з яких містить тільки одну перемінну

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (3.11)$$

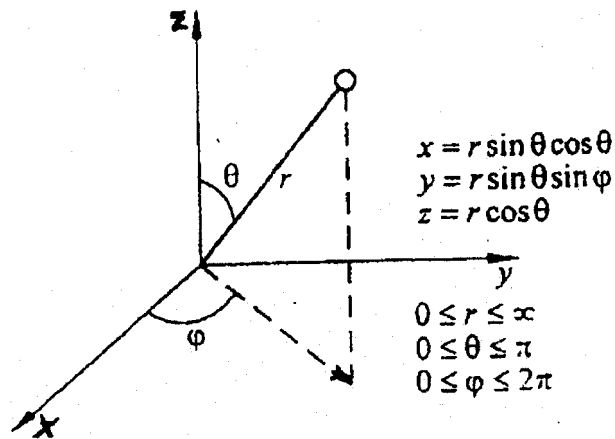
Вираз  $R(r)$  має назву радіальної частини хвильової функції, додаток  $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$  складає її кутову частину.

Наявність трьох ступенів свободи приводить до того, що у розв'язку рівняння (3.9) з'являються три величини, які можуть мати тільки цілочисельні значення – три квантових числа; вони позначаються буквами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ . Ці величини входять до виразу як радіальної, так і кутової складових хви-



льової функції. У найбільш загальному вигляді результат розв'язання рівняння Шредінгера для атома Гідрогену можна показати таким записом:

$$R(r) = f_1(n, l); \quad \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \quad \Phi(\varphi) = f_3(m_l). \quad (3.12)$$

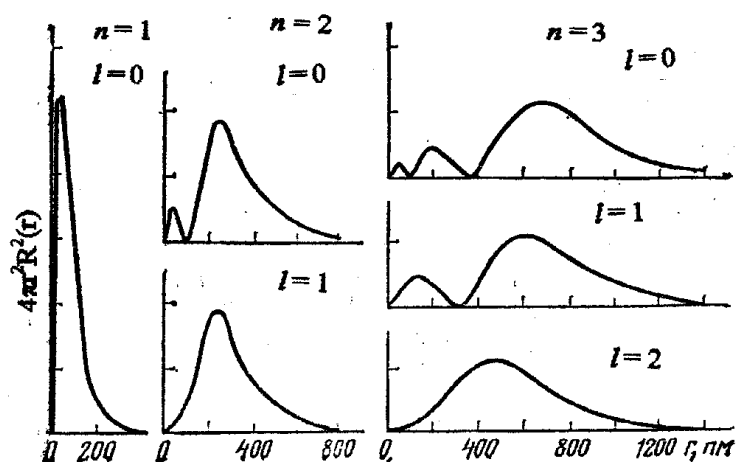


**Рис. 3.2.** Полярна система координат (пунктирна стрілка показує проєкцію радіуса-вектора на площину  $xy$ )

Квантові числа  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  можуть приймати такі значення:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots, \infty; \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1); \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Як видно з (3.12), квантові числа  $n$  та  $l$  входять до виразу функції  $R$ , тому вони визначають **функцію радіального розподілу імовірності перебування електрона в атомі**. Графіки цих функцій для атома Гідрогену показано на рис. 3.3. За віссю ординат відкладені значення  $R^2(r)$ , які помножені на  $4\pi r^2$ . Введення цього множника пов'язано з тим, що під час розглядання задачі у полярній системі координат елемент об'єму  $dv$  можна уявити як об'єм кульового шару товщиною  $dr$ , тобто  $dv = 4\pi r^2 dr$ . З рис. 3.3 випливає, що на відміну від теорії Бора, відповідно до якої електрон рухається по визначених орбітах, квантова механіка показує, що електрон може знаходитись у будь-якій точці атома, але ймовірність його перебування в різних зонах простору неоднакова.



**Рис. 3.3.** Радіальний розподіл імовірності перебування електрона для різних станів атома Гідрогену

Сучасним уявленням про рух електрона в атомі відповідає поняття про електронну хмару, густина якої в різних точках простору визначається  $\Psi^2$ . Тепер замість терміну "орбіта" користуються терміном "орбіталь", який означає розподіл імовірності перебування електрона у просторі, що визначається відповідною  $\Psi$ -функцією. Хвильову функцію, яка характеризує орбіталь, також часто називають орбіталлю.

Для запису характеристики стану електронів в атомах використовуються такі позначення: квантове число  $n$  позначають цифрами, а  $l$  вказують малими буквами відповідно до схеми

Значення $l$ .....	0	1	2	3	4	5
Позначення	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$

Перші чотири літери співпадають з позначенням спектральних серій; виникнення цих серій обумовлено переходами електронів, які відповідають певним значенням квантового числа  $l$ . Наприклад, запис  $1s$  треба розуміти як позначення стану електрона, для якого  $n = 1$  і  $l = 0$ ; запис  $2p$  – як позначення стану, для якого  $n = 2$  та  $l = 1$  і т.п. Кількість електронів в атомі з даними значеннями  $n$  і  $l$  позначається індексом вгорі. Так запис  $2s^2$  (читається "два ес два") показує, що в атомі є два електрони з  $n = 2$  і  $l = 0$ .

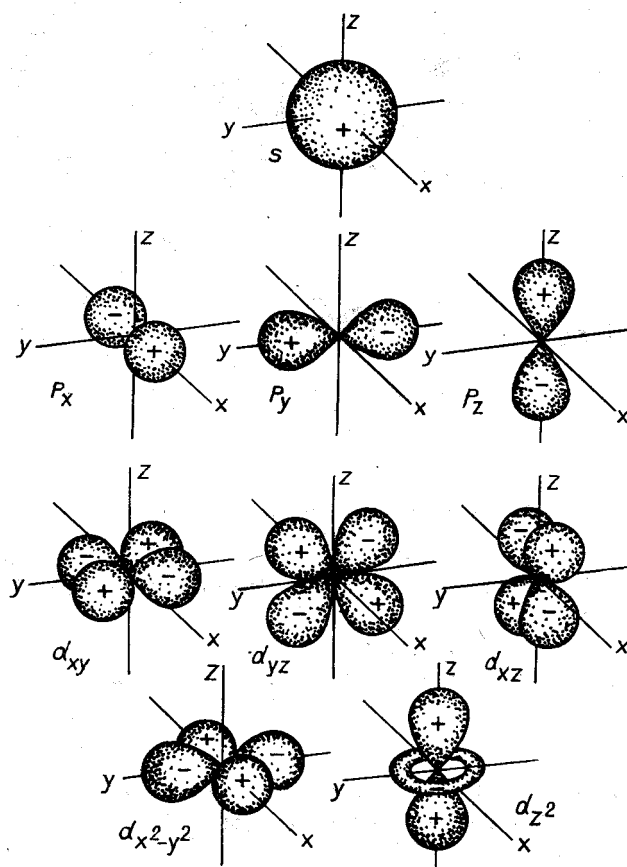
Форму електронної хмари значною мірою визначає кутова складова хвильової функції  $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ . Для її зображення часто користуються полярними діаграмами. Часто використовують також полярні діаграми, які представляють не саму величину  $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ , а її квадрат. На рис. 3.4 наведено полярні діаграми  $\Psi^2$ , що показують форму електронної хмари для деяких станів електрона. Біля фігур є позначення орбіталей ( $2p_x$ ,  $3d$  та ін.). Нижні індекси у цих позначеннях характеризують розташування орбіталей (а у випадку  $d_z$ -орбіталі також її форму). Ці індекси взяті з математичних виразів відповідних хвильових функцій. Форма електронної хмари може бути показана за допомогою граничної поверхні, всередині якої знаходиться більша частина хмари ( $\approx 95\%$ ). Форма орбіталей важлива для розуміння особливостей утворення хімічного зв'язку, тому далі ми неодноразово будемо користуватися подібними зображеннями орбіталей. На схемах часто зображують орбіталі стилізовано, дещо скривлюючи їх форму та пропорції.

### 3.3. Багатоелектронні атоми

Вихідним пунктом квантової теорії багатоелектронного атома є стаціонарне рівняння Шредінгера, яке враховує взаємне відштовхування електронів. Для одного електрона рівняння можна розв'язати точно, причому окремі розв'язки рівняння – атомні орбіталі – визначаються трьома цілими числами  $n$ ,  $l$ , та  $m$ , які мають назву, відповідно, *головного, орбітального та магнітного квантових чисел*. Для двох електронів існують лише наближені, але досить точні розв'язки, для багатоелектронних – наближені і до того ж менш точні розв'язки. Для їх знаходження частіше за все використовується наближення центрального поля (метод Хартрі-Фока). У цьому наближенні приймається, що кожний електрон рухається незалежно від інших електронів у сферичному усередненому полі, яке утворюють ядро та інші електрони. В цьому випадку кожному електрону приписується своя хвильова функція, і таке наближення має назву одноелектронного.

Одноелектронна хвильова функція повинна залежати не тільки від просторових перемінних  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , але й враховувати спін електрона. Спін електрона – це аналог орбітального кутового моменту електрона, який характе-

ризується квантовим числом  $m_s$ . Для будь-якого електрона можливо лише одне з двох значень  $m_s$  або  $-1/2$ , або  $+1/2$ , що відповідає двом різним напрямкам спіну, які прийнято називати "спін вгору" та "спін донизу". Наявність спіну електрона накладає спеціальне обмеження на повну хвильову функцію багатоелектронного атома.



**Рис. 3.4.** Форма електронних хмар для різних станів електронів в атомах

Суть справи можна пояснити на прикладі квантової системи, яка містить два електрони. Хвильова функція цієї системи залежить від сукупності

координат та спіну кожного з електронів окремо. Квадрат модуля хвильової функції не повинен залежати від порядку перелічених часток. Таким чином, система, яка складається з двох частинок, може описуватися або симетричними (+), або антисиметричними (–) по відношенню до перестановки частинок хвильовими функціями. Для електронів – частинок з напівцілим спіном – хвильова функція повинна бути антисиметричною, тобто під час перестановки індексів будь-яких електронів вона повинна змінювати знак.

Одноелектронні розв'язки рівняння Шредінгера аналогічні атомним орбіталям атома Гідрогену. Їхні кутові залежності будуть такими ж, як і в атома Гідрогену. Це будуть ті ж самі  $s$ -орбіталі,  $p$ -орбіталі і т.д., і в них будуть різні значення  $m_l$ . Однак радіальна частина хвильової функції дещо змінюється, хоча якісно залишається попередньою. Тому енергія орбіталей буде тепер залежати як від  $n$ , так і від  $l$ . Далі, вимога антисиметричності повної хвильової функції атома приводить до того, що на одній орбіталі не може опинитися більше двох електронів – один зі спіном вгору ( $m_s = +1/2$ ), інший зі спіном донизу ( $m_s = -1/2$ ). Це положення відоме як **принцип заборони Паулі**.

Таким чином, якщо в електронах фіксованими є два квантових числа  $n$  і  $l$ , тобто задано підрівень  $nl$ , то електрони можуть відрізнитися тільки квантовими числами  $m_l$  та  $m_s$ . При даному  $l$  кількість станів з різними  $m_l$  дорівнює  $2l + 1$ . Це число треба подвоїти, щоб знайти максимальну кількість електронів на підрівні, оскільки на одній атомній орбіталі можна розташувати два електрони з різними значеннями  $m_s$  (табл. 3.1).

Принцип заборони Паулі разом із розрахунками за методом Хартрі-Фока дає можливість пояснити послідовність заселення орбіталей нейтрального (незбудженого) атома електронами, а саме: **атомні орбіталі заповнюються у послідовності зростання енергії**, а принцип заборони Паулі обмежує кількість електронів на кожній орбіталі. Внаслідок цього кожний атом в основному стані характеризується певною електронною конфігурацією – розподілом електронів за підрівнями.

Для Гідрогену основний стан характеризується значеннями квантових чисел  $n = 1$  та  $l = m_l = 0$ , тобто має електронну конфігурацію  $1s^1$ .

Таблиця 3.1

Максимально можлива кількість електронів на  $nl$ -підрівні

Характеристика підрівнів	Підрівні			
	$ns$	$np$	$nd$	$nf$
Значення $l$	0	1	2	3
Кількість різних $m_l$	1	3	5	7
Максимальна кількість електронів	2	6	10	14

Для того, щоб зрозуміти систематику електронних конфігурацій для атомів інших елементів, уявимо собі, що заряд ядра атома поступово збільшується від одиниці і при кожному збільшенні заряду ядра на величину  $p^+$  до електронної оболонки атома додається один електрон з зарядом  $e^-$ .

Наступний елемент після Гідрогену – це Гелій ( $Z = 2$ ). Обидва електрони в його атомі можуть знаходитися в одному й тому ж найнижчому стані  $1s$  ( $l = m_l = 0$  та  $n = 1$ ), тільки в одного електрона спіні спрямований вгору, а в другого – донизу. У Гелію підрівень  $1s$  заповнений, оскільки більше двох електронів на ньому бути не може. У Літію ( $Z = 3$ ) два з трьох електронів знаходяться на підрівні  $1s$ , третій електрон буде характеризуватися квантовими числами  $n = 2$  та  $l = 0$  ( $2s$ -підрівень).

Продовжуючи подібним чином розглядати наступні за Літієм елементи, ми можемо якісно та кількісно за методом Хартрі-Фока пояснити їхні електронні конфігурації – розподіл електронів по різних підрівнях. Оскільки енергія атомних орбіталей (АО) залежить від порядкового номера елементу  $Z$  і для різних АО внесок взаємодії "ядро-електрон" різний, то здається, що єдиної послідовності підрівнів бути не може. Однак це не так, і на рис. 3.5 наведено придатний для перших 30-ти елементів порядок збільшення енергій підрівнів. Ця послідовність підрівнів була встановлена спочатку Н. Бором і Стонером на початку 20-х рр. на підставі емпіричних спектральних даних, а у 60-ті рр. була підтверджена розрахунками за методом Хартрі-Фока.

Енергетична послідовність підрівнів відповідає так званому  $(n+l)$ -правилу (*перше правило Клечковського*), згідно з яким розподіл електронів по підрівнях можна встановити, розташовуючи підрівні в послідовності підвищення суми квантових чисел  $n+l$ . Причому, якщо є декілька підрівнів з однаковим значенням суми  $(n+l)$ , то спочатку формується той з них, якому відповідає менше значення  $n$  (*друге правило Клечковського*).

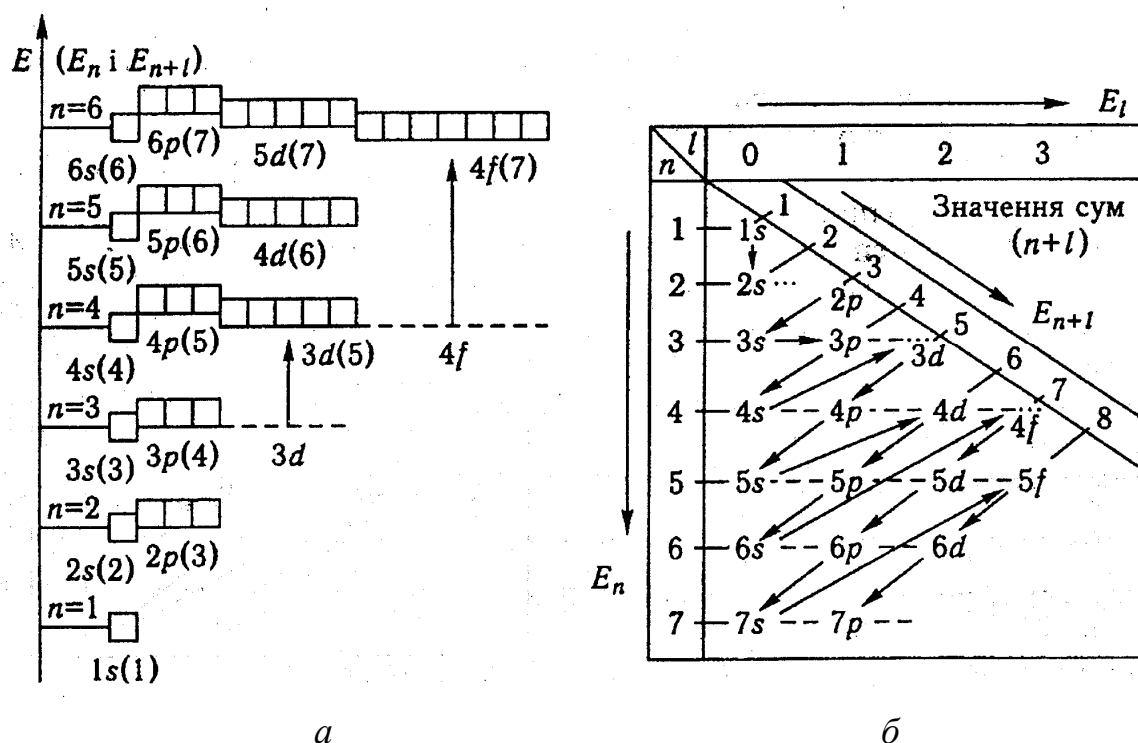
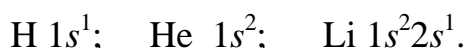


Рис. 3.5. Діаграма рівнів енергії багатоелектронних атомів: *a* і *б* – два способи подання послідовності розподілу електронів на АО

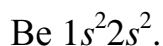
На кожен АО даного підрівня, що характеризується квантовими числами  $n, l, m_l$ , розташовують по два електрони, поки таким чином не будуть розподілені всі електрони атома. Послідовність підрівнів багатоелектронного атома, яка визначається значеннями  $(n+l)$  та  $n$ , показана у табл. 3.2. Відповідно до  $(n+l)$ -правила, електронні конфігурації Гідрогену, Гелію та Літію, як вже було встановлено раніше, мають такий вигляд:



**Послідовність підрівнів відповідно до  $(n+l)$ -правила**

$n + l$	Підрівні	Максимальна кількість електронів на підрівні (відповідно)
1	1s	2
2	2s	2
3	2p 3s	6 2
4	3p 4s	6 2
5	3d 4p 5s	10 6 2
6	4d 5p 6s	10 6 2
7	4f 5d 6p 7s	14 10 6 2
8	5f 6d 7p 8s	14 10 6 2

Після Літію йде елемент Берилій (Be), в атомі якого черговий електрон буде також заселяти 2s-підрівень, що дає конфігурацію



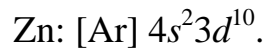
Наступний за енергією 2p-підрівень складається з трьох 2p-орбіталей, кожна з яких заповнюється двома електронами. Тому для наступних шести елементів реалізуються такі конфігурації

B	C	N
$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	F	Ne
$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$ .

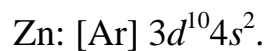
Керуючись  $(n+l)$ -правилом та враховуючи максимальну кількість електронів на кожному підрівні (див. табл. 3.2), легко встановити електронну конфігурацію основного стану будь-якого атома відомого елемента. Наприклад, елемент з порядковим номером  $Z = 30$  (Цинк) відповідно до  $(n + l)$ -правила повинен мати конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^6 4s^2 3d^{10}$ .



Для того, щоб не виписувати докладно всі попередньо заповнені підрівні, електронну конфігурацію атомів з великими значеннями  $Z$  зображують як конфігурацію  $np$ -підрівня, найближчого до того підрівня, що заповнюється, з докладним представленням структури лише наступних підрівнів. У випадку Цинку таким  $np$ -підрівнем буде  $3p$ -підрівень. Останнім елементом, у якого він заповнюється, є Аргон ( $Z=18$ ). Тому у "короткій нотації" електронну конфігурацію Цинку записують так:



Треба мати на увазі, що існує також інша форма запису електронних конфігурацій, коли підрівні перелічують у послідовності зростання головного квантового числа  $n$ , а при постійному  $n$  – у порядку зростання  $l$



Обидва ці записи є еквівалентними, оскільки перелічують усі підрівні основного стану атома, але перший більш чітко відбиває послідовність заповнення підрівнів.

Найбільш яскраве підтвердження існування розглянутої ієрархії підрівнів дає фотоелектронна спектроскопія, яку розроблено наприкінці 60-х рр. ХХ ст. У цьому методі електрони вибиваються з атома за допомогою високоенергетичних фотонів. Якщо під дією монохроматичного пучка світла з'являються електрони з різними значеннями кінетичної енергії, то це означає, що ці електрони вилучені з відповідного набору підрівнів з різними енергіями зв'язку. З точки зору структури електронних конфігурацій атомів усі відомі на даний час елементи відповідно до значення орбітального квантового числа  $l$  останнього  $nl$ -підрівня, який заповнюється, можна розбити на чотири групи:  $s$ -елементи,  $p$ -елементи,  $d$ -елементи,  $f$ -елементи. Наприклад, Гідроген, Гелій, Літій та Берилій – це  $s$ -елементи; від Бору до Неону –  $p$ -елементи; Цинк – це  $d$ -елемент. Електронні конфігурації всіх  $s$ - і  $p$ -елементів суворо відповідають  $(n+l)$ -правилу. Однак серед  $d$ - і  $f$ -елементів зустрічаються винятки. Усі вони пов'язані з послідовністю підрівнів  $[4s, 3d]$ ,  $[5s, 4d]$ ,  $[6s, 4f, 5d]$ ,  $[7s, 5f, 6d]$ , як це видно з табл. 3.3, яка охоплює усі винятки для перших 86-ти елементів періодичної системи.

Однак ці винятки не мають принципового характеру. Суть справи полягає у тому, що підрівні, які фігурують, мають майже однакову енергію,

тому вони не обов'язково заповнюються в послідовності, яка впливає з  $(n+l)$ -правила. До того ж, точна основна конфігурація нейтрального атома майже не впливає на хімічні властивості елемента.

Таблиця 3.3

Винятки з  $(n+l)$ -правила

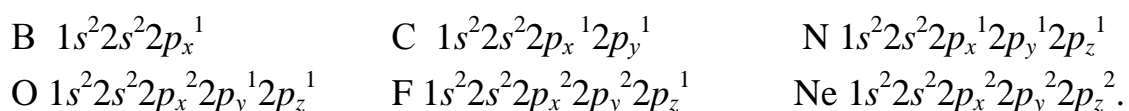
Елемент	Електронні конфігурації	
	$(n+l)$ -правило	Фактично
Cr (Z = 24)	[Ar] $4s^2 3d^4$	$4s^1 3d^5$
Cu (Z = 29)	$4s^2 3d^9$	$4s^1 3d^{10}$
Nb (Z = 41)	[Kr] $5s^2 4d^3$	$5s^1 4d^4$
Mo (Z = 42)	$5s^2 4d^4$	$5s^1 4d^5$
Tc (Z=43)	$5s^2 4d^5$	$5s^1 4d^6$
Ru (Z = 44)	$5s^2 4d^6$	$5s^1 4d^7$
Rh (Z = 45)	$5s^2 4d^7$	$5s^1 4d^8$
Pd (Z = 46)	$5s^2 4d^8$	$5s^0 4d^{10}$
Ag (Z = 47)	$5s^2 4d^9$	$5s^1 4d^{10}$
La (Z = 57)	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^0$	$6s^2 4f^0 5d^1$
Ce (Z=58)	$6s^2 4f^2 5d^0$	$6s^2 4f^1 5d^1$
Gd (Z = 64)	$6s^2 4f^8 5d^0$	$6s^2 4f^7 5d^1$
Ir (Z = 77)	$6s^2 4f^{14} 5d^7$	$6s^0 4f^{14} 5d^9$
Pt (Z = 78)	$6s^2 4f^{14} 5d^8$	$6s^1 4f^{14} 5d^9$
Au(Z = 79)	$6s^2 4f^{14} 5d^9$	$6s^1 4f^{14} 5d^{10}$

До цієї пори ми розглядали розташування електронів в основному стані атомів, указуючи лише на типи підрівнів. Однак при  $l > 0$  на кожному підрівні є декілька атомних орбіталей. Наприклад, електронну конфігурацію атома Карбону було представлено у вигляді  $1s^2 2s^2 2p^2$ . А такий запис нічого не говорить про те, чи однакові значення  $m_l$  у двох  $p$ -електронів, чи різні. Як було встановлено Гундом (1925 р.), є дві особливості заповнення  $p^n$ -,  $d^n$ -,  $f^n$ -підрівнів:

- 1) електрони займають різні орбіталі до тієї пори, поки це можливо;
- 2) два або більша кількість електронів, які займають різні орбіталі, мають паралельні спіни, тобто однаковий напрямок спіну.

Перша з цих особливостей є простим наслідком наявності заряду в електрона. Оскільки, наприклад, всі три  $p$ -орбіталі мають однакову енергію, але по-різному орієнтовані в просторі, то електрони намагаються зайняти різні орбіталі для того, щоб зменшити сили міжелектронного відштовхування. Паралельну орієнтацію спіну електронів, які займають різні орбіталі, неможливо пояснити будь-яким простим методом.

З урахуванням **правила Гунда** електронні конфігурації всіх  $2p$ -елементів мають вигляд:



Таким чином, нейтральному незбудженому атому кожного хімічного елементу на підставі принципу заборони Паулі,  $(n+l)$ -правила й правила Гунда можна поставити у взаємно однозначну відповідність набір атомних орбіталей його основного стану з позначенням кількості електронів на кожній орбіталі – електронну конфігурацію атома. Оскільки майже всі властивості елементу визначаються останнім зайнятим підрівнем з найбільшою енергією і різницею енергій між даним підрівнем і наступним більш високим за енергією, але незаповненим підрівнем, то електронна конфігурація основного стану атома є важливішою характеристикою хімічного елементу.

### 3.4. Контрольні питання і вправи

3-4-1. Обчисліть енергію фотона (Дж і еВ) у спектрі атома Неону, якщо довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 485,0$  нм.

3-4-2. Обчисліть довжину хвилі, що відповідає нейтрону, який рухається зі швидкістю  $v = 2200$  м/с.

3-4-3. Поясніть, чому в періодичній системі елементів Ag, Co, Te, Th, U розміщені відповідно перед K, Ni, I, Ra, Np, хоча й мають більшу відносну атомну масу.

3-4-4. Беручи до уваги правила квантування, виведіть формулу, що виражає місткість енергетичного електронного шару.

3-4-5. Яка максимальна кількість електронів може міститися в атомі на енергетичному рівні з  $n = 4$ ?

- 3-4-6. Скільки є значень магнітного квантового числа для енергетичного підрівня, що характеризується значенням орбітального квантового числа  $l = 2$ ?
- 3-4-7. У якого елемента починається заповнення  $5p$ -підрівня?
- 3-4-8. Які значення орбітального квантового числа можливі для енергетичного рівня  $N$  ( $n = 4$ )?
- 3-4-9. Скільки орбіталей містить енергетичний підрівень з  $l = 3$ ?
- 3-4-10. Яке обмеження накладає принцип Паулі на значення квантових чисел електронів у атомів?
- 3-4-11. У чому суть правил Клечковського? Проаналізуйте відносну енергію  $3p$ -,  $3d$ -,  $4s$ -, та  $4p$ -орбіталей.
- 3-4-12. Які електронні орбіталі мають однакове значення суми головного та орбітального квантових чисел  $n + l = 6$ ? Яка послідовність зростання їхньої енергії?
- 3-4-13. Яка орбіталь заповниться першою –  $5s$  чи  $4d$ ?
- 3-4-14. Скільки неспарених електронів у збудженого атома Хлору?
- 3-4-15. Назвіть порядковий номер елемента, структуру валентного електронного шару якого описує формула  $5s^25p^4$ .
- 3-4-16. Напишіть електронну формулу іона  $Mn^{2+}$ .
- 3-4-17. Який елемент має електронну структуру, аналогічну електронній структурі  $Mg^{2+}$  іона?
- 3-4-18. Чому дорівнюють значення квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$  для зовнішнього електрона атома Хрому?

#### 4. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН ТА ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

У 70-ті рр. XIX ст. Д.І. Менделєєв опублікував дві наукові статті, в яких докладно описав властивості невідкритих елементів – аналогів Бору, Алюмінію та Силіцію (Скандію, Галію, Германію) та навів формулювання періодичного закону: "**Властивості елементів (а тому і утворення ними простих і складних тіл) знаходяться у періодичній залежності від їхньої атомної ваги**".

Це формулювання проіснувало аж до робіт Мозлі (1913 р.), який на підставі вивчення рентгенівських спектрів елементів установив, що елементи чергують один за одним не в порядку зростання атомної ваги, а в порядку збільшення заряду ядра їх атомів. Тому закон був переформульований таким чином: **"Властивості хімічних елементів знаходяться у періодичній залежності від заряду ядра їх атомів"**.

Наступний етап розуміння причин періодичності припадає на початок 20-х рр., коли Бор (1922 р.) і Стонер (1924 р.), використовуючи спектроскопічні дані, запропонували електронні конфігурації для усіх відомих на той час елементів. З цих робіт виходило, що періодичність властивостей виникає у зв'язку з періодичністю електронної структури атома. Подібно до того, як Менделєєв довів науковій спільноті справедливість періодичної системи, завбачивши існування низки ще невідкритих елементів, так і Бор, виходячи з електронної конфігурації, яка припускалася для ще невідкритого елемента  $Z = 72$ , завбачив, що цей елемент є аналогом Цирконію ( $Z = 40$ ). Елемент з  $Z = 72$  – Гафній – дійсно був відкритий у солях Цирконію у 1923 р. Костером і Хевеші. Відкриття Гафнію розглядалося сучасниками як найбільший тріумф борівської теорії електронних конфігурацій атомів.

Наприкінці 20-х рр. на зміну теорії Бора прийшла хвильова механіка Шредінгера, у межах якої були розроблені якісна теорія спектрів багатоелектронних атомів та метод кількісного розрахунку електронних конфігурацій атомів (метод Хартрі-Фока).

#### **4.1. Періодичність властивостей елементів**

Графічним виразом періодичного закону є періодична система елементів. Були запропоновані численні варіанти системи, однак широке застосування набули тільки варіанти, досить близькі до таблиці, яка була складена Д.І. Менделєєвим.

Вивчення будови атомів показало, що періодична система елементів може бути подана таблицею, в якій елементи розташовані в певній послідовності відповідно до будови електронних оболонок їх атомів. Електронна будова у стаціонарному (незбудженому) стані визначається кількістю електронів в атомі, яка, в свою чергу, дорівнює позитивному

заряду ядра. У більшості випадків зростання заряду ядра (збільшення в ньому кількості протонів) супроводжується збільшенням середнього значення мас ізотопів, які утворюють елемент, – атомної маси елемента.

Завдяки цій обставині Д.І. Менделєєву вдалося скласти періодичну систему, розташувавши елементи в порядку зростання атомних мас. Винятки складають чотири пари елементів: Ar і K, Co і Ni, Te і I, Th і Pa; перший з елементів кожної пари має трохи більшу атомну масу, ніж другий, хоча заряд ядра атома в нього є меншим.

Формулювання закону вказує на періодичний характер функціональної залежності властивостей елементів від заряду ядра атомів; такий вигляд має ця залежність для величезної кількості різноманітних характеристик (атомний об'єм, перша енергія іонізації, коефіцієнти стислості та розширення, температури плавлення та кипіння, радіуси іонів та ін.).

Відповідно до періодичної зміни властивостей елементів система Д.І. Менделєєва складається з семи періодів. Періоди з 1 по 6 містять відповідно 2, 8, 8, 18, 32, 32 елементи. Сьомий період є незавершеним. 1 – 3 періоди є малими, інші – великими. Внаслідок різниці періодів за довжиною та іншими ознаками може бути багато способів їх відносного розташування в таблиці. Зазвичай застосовують короткий варіант. Користуються також довгоперіодним варіантом, у якому однаково розташовані початок і кінець усіх періодів (рис. 4.1). Кожний з періодів (за винятком першого) починається типовим металом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і закінчується благородним газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), якому передує типовий неметал. Переходи від Li до F, від Na до Cl і т.п. пов'язані з поступовим послабленням властивостей, які притаманні металам, та з посиленням властивостей, характерних для неметалів. Благородний газ є елементом, який відокремлює типовий неметал даного періоду від типового металу, який починає наступний період.

У першому періоді, окрім Гелію, є тільки один елемент – Гідроген. Отже, треба очікувати, що Гідроген поєднує властивості, типові як для металів, так і для неметалів. У подальшому ми побачимо, що Гідроген більш схожий з галогенами, ніж з лужними металами.



Четвертий та п'ятий періоди, на відміну від другого й третього, містять вставні декади елементів: за другим елементом 4 періоду (Ca) розташовано 10 перехідних елементів (декада Sc – Zn), за якими знаходяться решта 6 основних елементів періоду (Ga – Kr). Аналогічно побудований 5 період. Наступні два періоди характеризуються наявністю подвійних вставок. Слідом за другим елементом 6 періоду (Ba) повинна розташовуватися вставна декада (перехідні елементи La – Hg), але після першого перехідного елементу (La) до неї, в свою чергу, вставлено 14 елементів лантаноїдів (Ce – Lu). Після Lu продовжується вставна декада (Hf – Hg), а потім розташовані решта елементів 6 періоду (Tl – Rn). Аналогічно побудований незавершений 7 період. В ньому за першим елементом вставної декади (Ac) слідує 14 актиноїдів (Th – Lr).

За вертикаллю періодична система поділяється на 8 груп, які, в свою чергу, поділяються на підгрупи – головні (А), які починаються з елементів 1 й 2 періодів, та побічні (Б), які містять елементи вставних декад. Восьма група є особливою, вона містить "тріади" елементів, які складають родини Феруму (Fe, Co, Ni) і платинових металів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

У рядах актиноїдів та лантаноїдів кожен два елементи, які розташовані на одній вертикалі, можна розглядати як ті, що складають лантаноїдно-актиноїдну підгрупу.

#### 4.2. Періодична система та електронегативність атомів

Сучасна напівдовга форма таблиці з точки зору квантової хімії – це просто графічне зображення послідовності формування електронної конфігурації, в якій виявлено періодичне повторювання *s*-елементів (кожний період починається з *s*-елементу). Це особливо чітко видно, якщо подати таблицю у вигляді чотирьох блоків, які містять окремо *s*-, *p*-, *d*- і *f*-елементи (рис. 4.2.). Відповідно до порядку чергування цих блоків її можна характеризувати як *spdf*-таблицю.

У "квантово-хімічній" *spdf*-таблиці до однієї й тієї ж групи попадають елементи, які мають однаковий  $nl^k$ -підрівень з найбільшою енергією. Наприклад, у першій групі цієї таблиці усі елементи характеризуються будовою підрівня  $ns^1$ . Відмінною рисою *spdf*-таблиці є чіткі тенденції до регулярної зміни енергетичних характеристик атомів та їх розмірів за групами та періодами.



s- еле- мен- ти	<i>d</i> -елементи (перехідні елементи)	<i>p</i> -елементи
	<i>f</i> -елементи (лантаноїди й актиноїди)	

**Рис. 4.2.** Блочна *spdf*-структура напівдовгої форми  
Періодичної таблиці Д.І. Менделєєва

Так, **перша енергія іонізації** (енергія, що необхідна для вилучення електрона, який найменш міцно утримується нейтральним атомом у газоподібному стані) під час руху зверху донизу в групі монотонно падає, а **ковалентний радіус атомів** (половина довжини зв'язку між однаковими атомами) зростає:

	H	Li	Na	K	Rb	Cs
<i>I</i> , eV	13,6	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
<i>r</i> , Å	0,371	1,34	1,54	1,95	2,09	2,32

Подібна поведінка цих величин характеризує всі групи *spdf*-таблиці. Ще однією загальною особливістю є різка відміна за властивостями першого у групі *s*- або *p*-елементу від наступних. В періоді таблиці зліва направо, навпаки, спостерігається чітка тенденція до збільшення першого потенціалу іонізації та зменшення ковалентного радіусу атомів (рис. 4.3).

Обидві ці тенденції можна взяти за основу створення шкали електронегативностей атомів. Під **електронегативністю (ЕН)** розуміють здатність атома утримувати свої валентні *s*- і *p*-електрони. Цю здатність можна оцінювати за величиною потенціалу іонізації, оскільки зі збільшенням *I* зростає енергія, яку потрібно витратити для відриву електрону від атома. З іншого боку, зі зменшенням ковалентного радіусу (*r*) зростає "ковалентний потенціал" – електростатичний потенціал, який діє з боку ядра на валентний електрон, що знаходиться на відстані *r* від ядра.

Відповідно до цього існує два основних підходи щодо вибору значень ЕН атомів, один з яких умовно можна позначити як "енергетичний", а другий – як "геометричний".

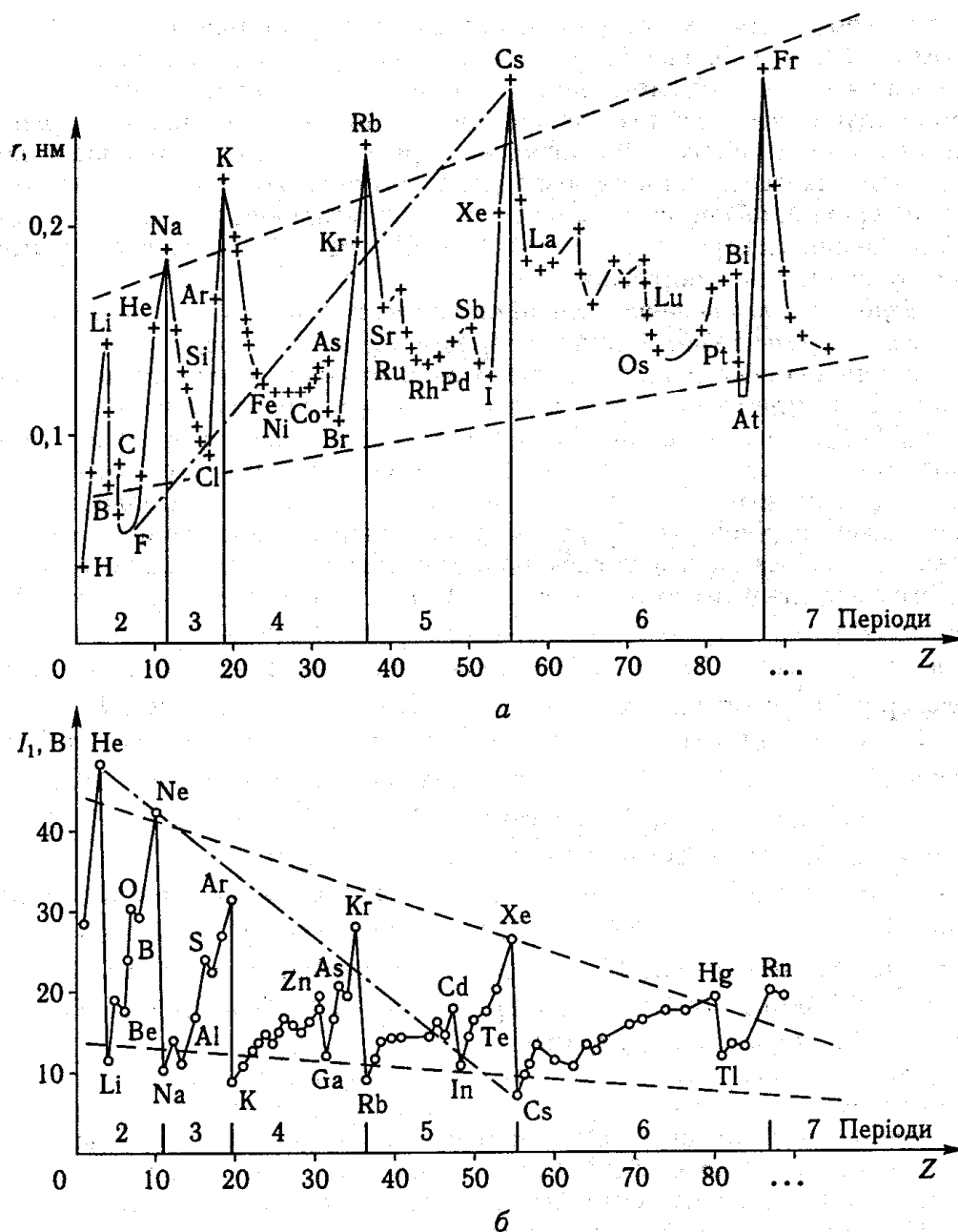


Рис. 4.3. Залежність першого потенціалу іонізації  $I$  (а) і ковалентного радіусу  $r$  (б) від порядкового номеру елемента ( $Z$ )

У межах геометричного підходу створено декілька шкал ЕН, з яких тепер найбільш поширеною є шкала Луо-Бенсона ( $\chi_{\text{ЛБ}}$ ). У межах кожного періоду  $\chi_{\text{ЛБ}}$

є частково-лінійною функцією атомного номеру  $Z$  (окремо для  $s$ - і  $p$ -елементів). У межах кожної групи  $\chi_{\text{ЛБ}}$  монотонно зменшується донизу в групі.

Відомо, що елементи другого періоду різко відрізняються за властивостями від елементів наступних періодів – це виявляється також і у значеннях  $\chi_{\text{ЛБ}}$  елементів другого періоду – вони значно перевищують ЕН елементів третього і наступних періодів через аномально малі розміри "типових елементів" Li, Be, B, C, N, O, F.

Різке зменшення  $\chi_{\text{ЛБ}}$  під час переходу від другого періоду до третього приводить до цікавого явища – діагональної схожості елементів другого і третього періодів, яка особливо виявляється у парах Li-Mg, Be-Al, B-Si. У цих діагоналях, як і в групах, відбувається зміна значень  $\chi_{\text{ЛБ}}$  (тільки у бік зростання, а не зменшення).

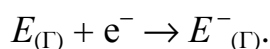
Розглянуті закономірності зміни ЕН дозволяють пов'язати концепцію ЕН з хімічними властивостями елементів. Цей аспект використання ЕН базується на принципі "вирівнювання" ЕН під час утворення хімічних зв'язків і, як наслідок цього, виникнення парціальних зарядів  $\delta^+$  і  $\delta^-$  на атомах у хімічних сполуках. Як правило, під час утворення бінарної сполуки атом з більшим значенням ЕН набуває негативного заряду, а атом з меншим – позитивного.

Наведемо один приклад такого роду, пов'язаний із загальноприйнятим умовним розподілом елементів на метали та неметали за діагоналлю В - Si - As - Te - At (метали – ліворуч від діагоналі). Такий розподіл, виявляється, можна здійснити на підставі вивчення заряду атома Гідрогену в його сполуках з іншими елементами. При сполученні з типовими металами Гідроген набуває негативного заряду (наприклад,  $\text{Li}^+\text{H}^-$ ), а під час сполучення з неметалами – позитивного ( $\text{H}^+\text{F}^-$ ). Тому до металів треба віднести всі ті елементи, ЕН яких менша за ЕН Гідрогену. За шкалою Луо-Бенсона виняток з цього правила складають лише три постперехідні метали: Sn, Bi, Po.

До енергетичних шкал ЕН належить, у першу чергу, шкала Маллікена. Він визначив ЕН як середньо арифметичну від потенціалу іонізації  $I$  та спорідненості до електрону  $A$

$$\chi_{\text{М}} = \frac{I + A}{2}. \quad (4.1)$$

**Спорідненість до електрона** – це зміна енергії  $E$ , яка відбувається під час приєднання електрона до атома або іона в газоподібному стані. Для нейтрального атома цей процес можна показати рівнянням



Для більшості нейтральних атомів та всіх позитивно заряджених іонів приєднання електрона супроводжується виділенням енергії, і тому спорідненість до електрона  $A = -E$  має для них позитивну величину. Якщо  $I$  та  $A$  виражені в електрон-вольтах, то діапазон значень  $\chi_M$  складає від 10,4 для F до 2,18 для Cs.

Таким чином, *spdf*-таблиця дозволяє поєднати усі елементи у послідовність рядків та стовпчиків, зручну для відокремлення за допомогою поняття про ЕН різних їхніх сукупностей. Саме навколо цієї таблиці традиційно групується увесь численний фактичний матеріал, який стосується хімії елементів.

### 4.3. Радіуси атомів та іонів

Радіуси атомів та іонів є умовними величинами. Їх зазвичай обчислюють на підставі міжатомної відстані, яка, в свою чергу, залежить від природи атомів, характеру хімічного зв'язку між ними та агрегатного стану речовини.

Під час розглядання простих речовин, а також органічних сполук, звичайно, використовують поняття про атомні радіуси  $r_a$ ; при вивченні неорганічних сполук – уявлення про іонні радіуси  $r_i$ .

Атомні радіуси поділяють на радіуси атомів металів, ковалентні радіуси неметалічних елементів та радіуси атомів благородних газів.

У даний час структури більшості металів добре відомі. Якщо поділити навпіл відстань між центрами будь-яких двох суміжних атомів у ґратках металу, отримаємо атомний радіус. Атомні радіуси металів у періодах зменшуються, оскільки при однаковій кількості електронних шарів в атомах металів збільшується заряд ядра, а тому й тяжіння електронів до ядра.

Так, для елементів третього періоду – Na, Mg і Al величина  $r_a$  дорівнює відповідно 189, 160, 143 пм. Досить повільно зменшується  $r_a$  елементів вставних декад, особливо в тріадах елементів VIII групи.

Ще повільніше зменшується  $r_a$  у рядах лантаноїдів і актиноїдів. Так, під час переходу від Ce (183 пм) до Lu (174 пм)  $r_a$  знижується лише на 9 пм.

У головних підгрупах радіуси атомів зростають при переході від елементів зверху донизу, оскільки зростає кількість електронних шарів. У побічних підгрупах при переході від першого елемента до другого відбувається зростання  $r_a$ , а при переході від другого до третього – іноді навіть деяке зменшення. Так, у підгрупі Титану  $r_a$  Ti, Zr, Hf відповідно дорівнюють 146, 160, 159 пм. Це пояснюється ефектом лантаноїдного стискування.

Ковалентні радіуси неметалів також обчислюють як половину міжатомної відстані у молекулах або кристалах відповідних простих речовин. Як і атоми металів, атоми неметалів з великими порядковими номерами мають більші радіуси, ніж ті, які знаходяться вгорі групи. Це обумовлено зростанням кількості електронних шарів. Залежність радіусів атомів неметалів у періодах від порядкового номеру більш складна. Так, для елементів другого періоду  $r_a$  спочатку знижується, а потім знову зростає; така закономірність пояснюється особливостями хімічного зв'язку.

Радіуси атомів благородних газів He, Ne, Ar, Kr, Xe дорівнюють відповідно 122, 160, 191, 201 та 220 пм. Наведені значення були отримані, виходячи з міжатомних відстаней у кристалах даних речовин, які існують при низьких температурах. Тут також спостерігається зростання  $r_a$  зі збільшенням порядкового номеру. Радіуси атомів благородних газів значно більші за радіуси атомів неметалів, які знаходяться у відповідних періодах. Це обумовлено тим, що у кристалах благородних газів міжатомна взаємодія дуже слабка, а молекули неметалів характеризуються міцним ковалентним зв'язком.

Особливе значення для неорганічних сполук мають радіуси іонів. Якщо кристал складається з іонів (наприклад,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}\text{F}^-$ ), то між'ядерну відстань можна розглядати як суму іонних радіусів  $r_i$ . Наприклад, у кристалі KF відстань K–F дорівнює 266 пм. Якщо радіус  $\text{F}^-$  відомий, то можна знайти  $r_i$  для  $\text{K}^+$ .

На підставі даних низки експериментальних та теоретичних досліджень приймають, що радіуси іонів  $\text{O}^{2-}$  і  $\text{F}^-$  дорівнюють відповідно 132 і 133 пм. За цими значеннями величин  $r_i$  з міжатомних відстаней у кристалах знаходять радіуси інших іонів. Але треба брати до уваги, що радіус іона в різних сполуках не залишається постійним.

Порівняння атомних радіусів з іонними показує, що радіус катіона менший за атомний радіус цього металу. Наприклад,  $r_a(\text{Mn}) = 130$  пм, а  $r_i(\text{Mn}^{2+}) = 80$  пм. Різниця між  $r_i$  та  $r_a$  для одного елемента тим значніша, чим більше заряд іона. Це пояснюється тим, що перетворення атомів на катіони викликає стягування електронних шарів, причому зменшення радіусу є тим значнішим, чим більше електронів втрачає атом.

Для радіусів елементарних іонів існують такі закономірності:

1. Для іонів з однаковим зарядом з подібною електронною будовою радіус тим більший, чим більше електронних шарів містить іон.

2. Для іонів, які містять однакову кількість електронів (ізоелектронні іони), радіус іона зменшується з ростом його заряду.

3. Іони, у яких зовнішні оболонки подібні до атомів благородних газів ( $s$ - і  $p$ -орбіталі заповнені), мають більші радіуси, ніж ті іони, які мають у зовнішньому шарі  $d$ -електрони. У іонів  $d$ -елементів з однаковим зарядом у межах одного періоду радіуси також зменшуються з ростом заряду. Ефект зменшення радіусів таких іонів має назву  **$d$ -стискання**.

4. Аналогічно зменшуються радіуси іонів із ростом порядкового номеру, які утворюються атомами лантаноїдів. Ця закономірність має назву **лантаноїдного стискання**. У іонах лантаноїдів кількість електронних шарів однакова. Збільшення заряду ядра посилює тяжіння електронів до ядра, внаслідок чого зменшується радіус іонів.

#### 4.4. Контрольні питання і вправи

4-4-1. Що таке період у періодичній системі елементів? Які існують періоди?

4-4-2. Що таке група у періодичній системі елементів? Які є групи?

4-4-3. Які родини елементів розрізняють у періодичній системі на підставі уявлень про енергетичні підрівні? Назвіть місткість кожної родини.

4-4-4. Чим пояснити наявність діагональної подібності у періодичній системі?

4-4-5. Запишіть електронну формулу атома Кальцію. До якої родини елементів він належить?

4-4-6. Запишіть електронну формулу атома Купруму. До якої родини елементів він належить?

4-4-7. Напишіть електронні формули атомів елементів 5-го періоду VI групи. Що є спільного у цих елементів і чим вони відрізняються в хімічному відношенні?

4-4-8. Чому зміна властивостей елементів у великих періодах від лужного металу до благородного газу відбувається значно повільніше, ніж у малих періодах?

4-4-9. Виходячи з теорії будови атома, поясніть, чому Хлор при хімічних реакціях є окисником, а іони Хлору – відновником?

4-4-10. Чим обумовлена відносна хімічна інертність благородних газів?

4-4-11. Визначіть, у якого елемента сильніше виражені металічні властивості: а) Na чи Cs; б) K чи Cr; в) Rb чи Ag.

## 5. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І БУДОВА МОЛЕКУЛ

Центральний об'єкт вивчення хімії – це виділені сукупності атомів, які мають назву молекул. Поняття про хімічний зв'язок як причину утворення молекул, сформувався ще до створення квантової хімії, коли під час зображення структурних формул взаємодії між атомами позначали валентними штрихами. Різноманітність молекул привела й до різноманітності типів хімічних зв'язків, характерних для певних класів молекул: з'явилися такі терміни, як зв'язок іонний, ковалентний, донорно-акцепторний та ін.

У квантовій хімії молекула розглядається як система, що складається з ядер та електронів, і поняття про хімічний зв'язок має в ній інший зміст, ніж валентний штрих у теорії хімічної будови. Сила, яка діє на окреме ядро в молекулі, є сумарним результатом дії класичних сил кулонівського відштовхування з боку інших ядер та сил притягання з боку безперервно розподіленої в просторі навколо ядра електронної хмари. Тому завдання дослідження хімічного зв'язку зводиться до того, щоб знайти розподіл електронів у полі усіх ядер конкретної молекули шляхом розв'язання молекулярного рівняння Шредингера.

## 5.1. Молекулярні орбіталі як лінійні комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО)

Розв'язання молекулярного рівняння Шредінгера є важким завданням. Тому дуже привабливою є ідея, відповідно до якої молекулярні орбіталі (МО) можуть бути отримані шляхом побудови їх у вигляді сум і різниць атомних орбіталей (АО) атомів, які входять до складу молекули. Таке наближення має скорочену назву МО ЛКАО, де ЛКАО – аббревіатура словосполучення "лінійні комбінації атомних орбіталей".

Окрім розвитку наочних уявлень про розподіл електронів у молекулі, МО ЛКАО можуть використовуватись й при чисельному розв'язанні рівняння Шредінгера. Для двохатомної молекули АВ, наприклад, можуть бути утворені дві МО, хвильові функції яких мають вигляд

$$\begin{aligned}\Psi(AB) &= \Psi_A + \Psi_B; \\ \Psi^*(AB) &= \Psi_A - \Psi_B,\end{aligned}\tag{5.1}$$

де  $\Psi_A$  і  $\Psi_B$  – відповідні атомні орбіталі атомів А і В.

Замість лінійної комбінації  $\Psi_A - \Psi_B$  можна використовувати комбінацію  $\Psi_B - \Psi_A$ , оскільки ймовірність знаходження електрона в певному місці визначається величиною  $\Psi^2(AB)$ .

Орбіталі  $\Psi$  і  $\Psi^*$  відрізняються одна від одної тим, що хвильові функції  $\Psi_A$  і  $\Psi_B$  посилюють одна одну в області між атомними ядрами під час утворення  $\Psi$ , але послаблюють одна одну під час утворення  $\Psi^*$ . Тому  $\Psi$  має назву *пов'язуючої МО*, а  $\Psi^*$  – *розпушуючої МО*.

Імовірний розподіл електронної густини в молекулі визначається квадратами функцій (5.1)

$$\begin{aligned}\Psi^2 &= \Psi_A^2 + 2\Psi_A \Psi_B + \Psi_B^2; \\ (\Psi^*)^2 &= \Psi_A^2 - 2\Psi_A \Psi_B + \Psi_B^2.\end{aligned}\tag{5.2}$$

Наведені вирази відрізняються знаком додатку  $2\Psi_A \Psi_B$ , який характеризує "перекриття" орбіталей. Інтеграл

$$S = \int \Psi_A \Psi_B dV,\tag{5.3}$$

де  $dV$  – диференційний елемент об'єму, має назву *інтегралу перекриття*.

На пов'язуючій орбіталі перекриття позитивне, електронна густина між ядрами є підвищеною й відбувається зміцнення зв'язаного стану ядер. На розпушуючій орбіталі електрони знаходяться в області простору, де притягання їх



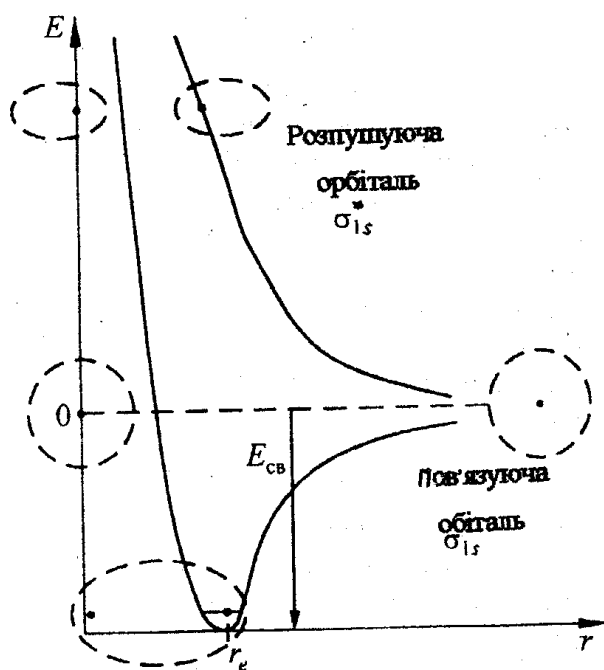
ядрами послаблено і, як наслідок, зв'язаний стан ядер послабляється (розпушується).

У випадку молекули  $H_2$  очевидно, що для побудування  $\Psi$  і  $\Psi^*$  треба використовувати  $1s$ -орбіталі кожного атома Гідрогену

$$\begin{aligned}\Psi(H_2) &= \Psi_{1sA} + \Psi_{1sB}; \\ \Psi^*(H_2) &= \Psi_{1sA} - \Psi_{1sB}.\end{aligned}\quad (5.4)$$

МО  $\Psi(H_2)$  має форму симетричного еліпсоїда й позначається символом  $\sigma_{1s}$ , оскільки вона утворена з  $1s$ -орбіталей. Навпаки,  $\Psi^*(H_2)$  дорівнює нулю між ядрами і є позитивною біля одного ядра та негативною біля іншого. Вона позначається як  $\sigma_{1s}^*$ .

Результати розрахунків енергії  $\sigma_{1s}$ - $\sigma_{1s}^*$ -орбіталей, які виконані з використанням МО ЛКАО за молекулярним рівнянням Шредінгера у залежності від між'ядерної відстані, наведено на рис. 5.1.



**Рис.5.1.** Залежність енергії пов'язуючої  $\sigma_{1s}$  та розпушуючої  $\sigma_{1s}^*$  орбіталей від між'ядерної відстані у молекулі  $H_2$

Для пов'язуючої орбіталі утворюється типова потенційна крива для двохатомних молекул, існування мінімуму на якій указує на наявність зв'язку між атомами. Глибина мінімуму енергії по відношенню до енергії повністю відокремлених атомів має назву **енергії зв'язку**  $E_{зв}$ . У той самий

час у  $\sigma_{1s}^*$ -орбіталі мінімуму немає, і залежність має вигляд типової кривої відштовхування.

Більш компактно співвідношення між енергіями орбіталей при рівноважній відстані між атомами можна показати за допомогою так званої енергетичної діаграми. На цій діаграмі схематично в послідовності зростання енергії перелічуються як АО вихідних атомів А і В, так і МО молекули з позначенням спінів електронів, які знаходяться на цих орбіталях. Пов'язуюча орбіталь (рис. 5.2) має енергію, яка на 458 кДж/моль нижча за енергію вихідних 1s-орбіталей ізолюваних атомів Гідрогену, а енергія розпушуючої орбіталі, навпаки, вища приблизно на таку ж величину. Очевидно, що двом електронам у молекулі водню вигідно зайняти пов'язуючу орбіталь, оскільки при цьому енергетичний стан молекули досягає мінімуму. Спіни двох електронів, які займають цю орбіталь, повинні мати протилежні напрямки або, як говорять, повинні бути "спарованими". На підставі енергетичної діаграми можна робити висновки про магнітні властивості молекули  $H_2$  та її іонів. У молекулі  $H_2$  спіни електронів спаровані і тому вона діамагнітна, а у іонах  $H_2^+$  і  $H_2^-$  є неспаровані електрони і вони мають бути парамагнітними. Найпростіше фізичне виявлення цих властивостей полягає в тому, що під дією магнітного поля речовина, яка складається з парамагнітних молекул, втягується до нього, а діамагнітна речовина, навпаки, відштовхується ним.

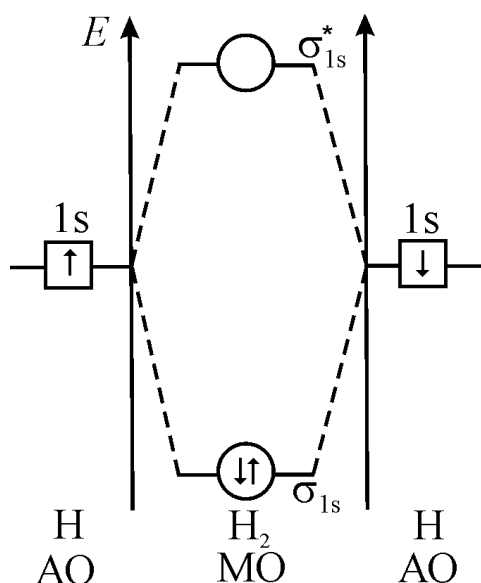
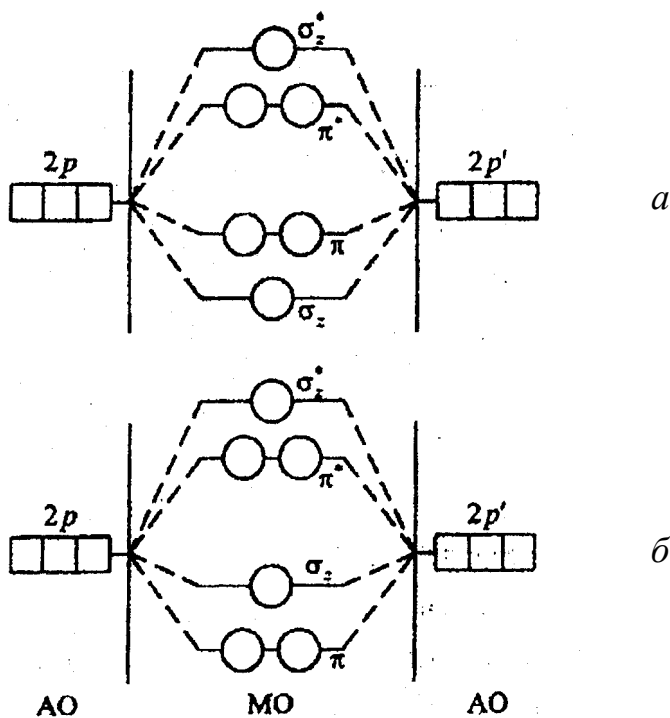


Рис. 5.2. Енергетична діаграма молекули  $H_2$

Орбіталі  $\sigma_{2s}$  і  $\sigma_{2s}^*$  розташовуються на енергетичній діаграмі вище за орбіталі  $\sigma_{1s}$   $\sigma_{1s}^*$  й їхнє перекриття відбувається як і в  $1s$ -орбіталей. Однак у тому випадку, коли атоми містять  $2p$ -орбіталі, виникає нова ситуація:  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -АО орієнтовані вздовж координатних осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Ці орбіталі формують один набір  $\sigma_z$  і  $\sigma_z^*$  МО та два вироджених набори  $\pi_{x,y}$  і  $\pi_{x,y}^*$  МО.

Особливо міцно відбувається перекриття  $2p_z$ -орбіталей, що приводить до утворення міцно пов'язуючої  $\sigma_z$ -МО та дуже розпушуючої  $\sigma_z^*$ -МО. У випадку  $\pi_{x,y}$ -орбіталей хвильова функція розпадається на дві області з протилежними знаками, які розділені між собою вузловою площиною. У цій площині хвильова функція має нульове значення протягом всієї довжини зв'язку.

Енергетичні діаграми для всіх перелічених орбіталей показані на рис. 5.3 у двох варіантах: перший – для молекул кисню, фтору і неону (рис. 5.3, *a*), другий – для молекул бору, вуглецю та азоту.



**Рис. 5.3.** Енергетичні діаграми для молекул кисню, фтору і неону (*a*) та бору, вуглецю і азоту (*б*)

Якщо відомі енергетичні діаграми, за аналогією із електронною конфігурацією атомів можна записати і електронні конфігурації молекул. Наприклад, електронні конфігурації гомоядерних молекул (що складаються з

однакових атомів) елементів другого періоду наведено у табл. 5.1 (треба звернути увагу на "інверсію" послідовності МО при переході від молекули азоту до молекули кисню: для  $O_2$  енергія  $\sigma_z$ -МО менша за енергію  $\pi_x$ -МО).

Таблиця 5.1

**Електронні конфігурації гомоядерних молекул  
елементів другого періоду**

Молекула	Конфігурація	Порядок зв'язку
$Li_2$	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$	1
$Be_2$	$(Li_2)(\sigma_{2s}^*)^2$	0
$B_2$	$(Be_2)(\pi_x)^1(\pi_y)^1$	1
$C_2$	$(Be_2)(\pi_x)^1(\pi_y)^1(\sigma_z)^2$	2
$N_2$	$(Be_2)(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_z)^2$	3
$O_2$	$(Be_2)(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$	2
$F_2$	$(Be_2)(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2$	1
$Ne_2$	$(Be_2)(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2(\sigma_z^*)^2$	0

Електронні конфігурації можна трансформувати в енергетичні діаграми. Просте якісне передбачення енергетичної послідовності МО гомоядерних двоатомних молекул виявилось можливим оскільки основні взаємодії у таких молекулах відбуваються між однаковими АО двох атомів. Енергетичне розщеплення рівнів МО, які виникають, є в першому наближенні симетричними відносно їхнього вихідного енергетичного рівня.

У випадку гетероядерних двоатомних молекул (що складаються з атомів різних елементів) загальний вивід єдиної послідовності рівнів виявляється вже неможливим. АО однакового типу, які належать двом різним атомам, мають неоднакові енергії. Їхні основні взаємодії можуть здійснюватися з орбіталями іншого типу другого атома, а не з орбіталями того ж типу. Тому навіть якісний аналіз енергетичної послідовності МО потребує залучення значно більшої кількості експериментальних і розрахункових даних, ніж у випадку гомоядерних молекул. У дуже рідких випадках атоми, які утворюють гетероатомну молекулу, мають достатньо схожі властивості, щоб енергетична діаграма цієї молекули

нагадувала енергетичну діаграму гомоядерної молекули. Найбільш показовим прикладом є молекула CO: її електронна конфігурація містить 14 електронів і практично співпадає з електронною конфігурацією молекули N<sub>2</sub>, яка містить таку ж кількість електронів.

У випадку довільної гетероядерної двохатомної молекули для побудування її енергетичної діаграми необхідно керуватися такими положеннями:

1. Найбільш ефективно взаємодіють між собою ті АО, які мають порівняну енергію;

2. Під час утворення МО внаслідок взаємодії двох АО, у яких відсутня енергетична еквівалентність, до пов'язуючої орбіталі більший внесок робить АО з меншою енергією, а до розпушуючої – з більшою енергією.

Як приклад розглянемо молекулу HF (рис. 5.4). Енергія 1s-орбіталі атома Гідрогену вища за енергію самої високої з валентних орбіталей атома Флуору – його 2p-орбіталі – і набагато вища за енергію 2s-орбіталі атома Флуору. Тому треба розглядати взаємодію 1s-орбіталі Гідрогену з 2p-орбіталами Флуору. З трьох 2p-орбіталей Флуору тільки одна (2p<sub>z</sub>-орбіталь) має симетрію, необхідну для взаємодії з 1s-АО Гідрогену. Внаслідок цього електрони, які знаходяться на σ-орбіталі, дужче зсуваються до атома Флуору, ніж до атома Гідрогену. Електрони Флуору, що знаходяться на 2s- і 2p- орбіталах, утворюють так звані непов'язуючі орбіталі σ<sup>0</sup> і π<sup>0</sup>. Ці орбіталі не допомагають і не перешкоджають утворенню молекули HF. На енергетичних діаграмах непов'язуючі МО поєднують лінією з тією АО, енергія якої дорівнює цій МО.

Ситуація ще більше ускладнюється для багатоатомних молекул. У цьому випадку слід в основному покладатися лише на кількісні розрахунки за методом МО ЛКАО. Однак, якщо в багатоатомній молекулі можна виділити "центрального атом" і ті атоми, які взаємодіють з ним (ліганди), то грубу, але достатньо реалістичну енергетичну діаграму, вдається побудувати за тими ж принципами, що й діаграму двохатомної молекули.

Важливе питання, яке виникає під час розгляду багатоатомних молекул, це пояснення чи завбачення геометричної форми конкретної молекули. У межах методу МО ЛКАО у розв'язанні цього питання зустрічаються труднощі, які пов'язані з необхідністю прийняття локалізації електронної густини

в певних напрямках між двома ядрами атомів у той час, коли за методом МО ЛКАО електрони розподіляються на МО, які охоплюють усі ядра молекули. Тому для обґрунтування еквівалентності зв'язків у багатоатомних молекулах часто використовують інший наближений метод квантової хімії – метод валентних зв'язків.

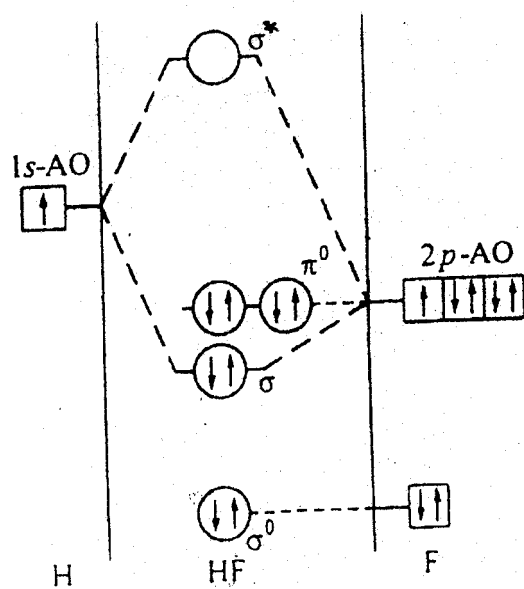
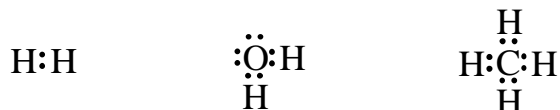


Рис. 5.4. Енергетична діаграма для молекули HF

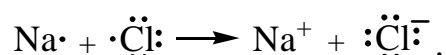
## 5.2. Метод валентних зв'язків (ВЗ)

Платнею за універсальний підхід методу МО ЛКАО є високий ступінь абстракції поняття "хімічний зв'язок", що спричиняє розрив між концепціями хімічного зв'язку, які виникли раніше, та сучасною квантово-хімічною точкою зору. Першим, хто співставив валентність з електронно-ядерною будовою атома, був Льюїс (1916 р.). Відповідно до теорії валентності Льюїса, електрони в молекулі пов'язані з певними атомами, і хімічний зв'язок здійснюється за допомогою пар електронів. Важлива роль у цій теорії належить **правилу октету**: у більшості молекул навколо кожного атома повинно знаходитись вісім електронів або чотири пари, одні з яких можуть належати даному атому (вони є неподіленими), а інші будуть спільними для атомів, що сполучаються, тобто будуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку.

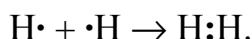
Наочне зображення молекул, у яких електрони неподілених та спільних пар указуються крапками навколо символу елементу, мають назву електронних формул Льюїса. Наприклад, формули Льюїса для молекули водню, води та метану мають вигляд



Згідно з Льюїсом, утворення іонного зв'язку, наприклад, при реакції металічного натрію з газоподібним хлором, відбувається за схемою



У випадку утворення ковалентного зв'язку атоми в молекулі також намагаються набути стійкої електронної конфігурації благородного газу шляхом успільнення електронів. Так, утворення ковалентної молекули  $\text{H}_2$  відбувається за схемою



Спільна пара електронів постачає два електрони на  $1s$ -орбіталь кожного атома Гідрогену, внаслідок чого він набуває електронної конфігурації Гелію (спільні електрони враховуються належними до кожного з двох атомів).

**Іонний і ковалентний зв'язки є двома граничними випадками успільнення електронів.** В одному випадку при утворенні зв'язку між двома однаковими атомами, як в молекулах  $\text{H}_2$  або  $\text{Cl}_2$ , відбувається чітко рівномірний розподіл електронних пар. В іншому випадку, прикладом якого може служити  $\text{NaCl}$ , взагалі неможливо говорити про успільнення електронів.

Характер зв'язку в більшості хімічних сполук, однак, виявляється проміжним між цими двома граничними випадками. Для описування ступеня рівномірності успільнення електронів використовується поняття "полярність зв'язку": якщо спільні електрони рівномірно розподіляються між атомами, то вони утворюють **неполярний ковалентний зв'язок**; якщо один з атомів притягує спільні електрони сильніше за другий, між ними утворюється **полярний ковалентний зв'язок**.

Приблизною мірою полярності зв'язку в двохатомних молекулах може служити різниця електронегативностей атомів, які її утворюють. Наприклад, при утворенні зв'язку  $\text{H-F}$  успільнення електронів повинно

бути нерівномірним, оскільки більш електронегативний атом F притягує до себе електронну пару.

Моделі Льюїса графічно прості та зрозумілі. Вони у багатьох випадках пояснюють поняття валентності, хоча є численні винятки з правила октету. У зв'язку з цим виникло завдання обґрунтування підходу Льюїса в межах хвильової механіки Шредінгера. Його на прикладі молекули водню в 1927 р. розв'язали В. Гайтлер і Ф. Лондон. Потім відбулося поширення їхнього підходу на більш складні молекули, що в результаті привело до створення методу валентних зв'язків (ВЗ).

У методі ВЗ повна хвильова функція молекули водню  $\psi(\text{H}_2)$  подається у вигляді суми трьох хвильових функцій

$$\psi(\text{H}_2) = \psi_{\text{H-H}} + \lambda \psi_{\text{H-H}} + \lambda \psi_{\text{H-H}}. \quad (5.5)$$

Розрахунок енергії молекули водню за допомогою хвильової функції дав значення  $-388$  кДж/моль, яке за порядком величини є близьким до його експериментального значення, що складає  $-458$  кДж/моль. Урахування наявності спінів у електронів у формі вимоги антисиметричності повної хвильової функції (5.5) суттєво покращує збіжність розрахункових та експериментальних характеристик молекули  $\text{H}_2$ .

Підхід Гайтлера-Лондона до молекули водню набув подальшого розвитку, і за його допомогою почали розглядати будову більш складних молекул. При цьому виявилось, що обчислення різко ускладнюються. Справа в тому, що оскільки утворення зв'язків приписується взаємодії пар електронів, то у випадку багатоелектронних атомів, коли в молекулі багато електронних пар, виникає велика кількість різних структурних варіантів, які треба включати до розрахунку.

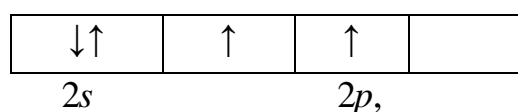
Однак, як показав Полінг (1931 р.), молекулу можна намагатися описати однією структурою і, таким чином, однією повною хвильовою функцією, якщо ввести до розгляду концепцію гібридизації АО.

*Гібридизація* – це змішування різних АО даного атома в процесі його хімічної взаємодії з іншим атомом, що приводить до утворення гібридних орбіталей, локалізованих в зоні між двома атомами.

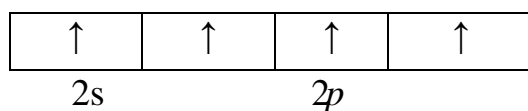
Зробимо пояснення поняття гібридизації на прикладі молекули  $\text{CH}_4$ . У цій молекулі атоми Гідрогену утворюють тетраедричне розташування



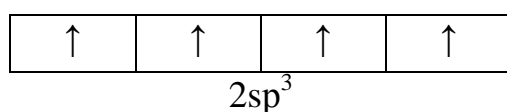
навколо центрального атома Карбону. Однак для утворення зв'язків атом Карбону може використовувати свої валентні  $2s$ - і  $2p$ -орбіталі, а кожний атом Гідрогену –  $1s$ -орбіталь. Три  $2p$ -орбіталі спрямовані вздовж осей  $x$ ,  $y$  і  $z$ , а  $2s$ -орбіталь має сферичну симетрію. Тому ці орбіталі не можна використовувати для пояснення наявності чотирьох еквівалентних зв'язків С–Н в молекулі  $\text{CH}_4$ . Припустимо тепер, що атом Карбону в процесі взаємодії з атомами Гідрогену зазнає змін своєї електронної конфігурації. Якщо електронна конфігурація основного стану атома Карбону має вигляд



то відповідно до методу ВЗ Карбон в основному стані може утворювати не більше двох зв'язків з іншими атомами, оскільки має всього два неспарених електрони. Для пояснення здатності утворювати чотири зв'язки треба розглянути його збуджений або, як кажуть, промотований стан, в якому один з  $2s$ -електронів займає вакантну  $2p$ -орбіталь



Оскільки  $2p$ -орбіталь має більш високу енергію, ніж  $2s$ -орбіталь, таке промотування електрона потребує витрати енергії. Однак тепер можна побудувати з хвильових функцій  $2s$ - і  $2p$ -орбіталей їхні певні лінійні комбінації. Ці комбінації дають чотири еквівалентні орбіталі, які мають назву *гібридних атомних орбіталей* (ГАО). ГАО Карбону спрямовані до вершин правильного тетраедра. Кожна з них містить певний внесок  $2s$ -орбіталі та деякі внески  $2p$ -орбіталей. Оскільки всі чотири ГАО утворені однією  $2s$ - і трьома  $2p$ -орбіталями, їх позначають як  $sp^3$ -ГАО (верхній індекс 3 вказує на співвідношення  $s$ - і  $p$ -орбіталей, а не на кількість електронів). Схематично  $2sp^3$ -ГАО зображуються таким чином

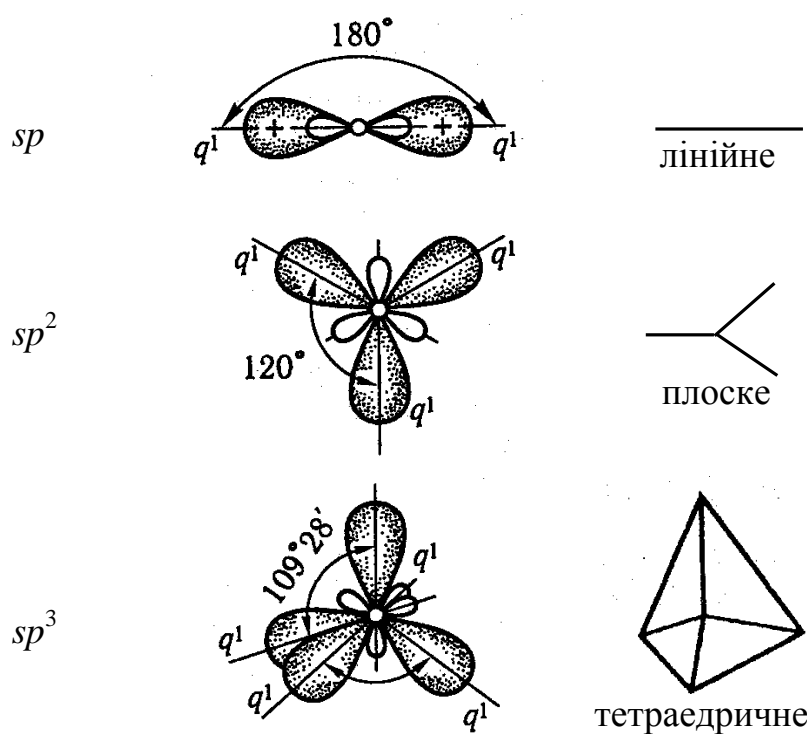


Отже, внаслідок  $sp^3$ -гібридизації Карбон виявляється ідеально пристосованим до утворення чотирьохвалентних тетраедричних сполук,

наприклад, шляхом взаємодії його чотирьох  $sp^3$ -ГАО з  $1s$ -орбіталями чотирьох атомів Гідрогену.

Промотування  $2s$ -електрона на вакантну  $2p$ -орбіталь потребує витрат енергії. Наступна за цим стадія гібридизації не вимагає ніяких витрат, тому що вона просто означає усереднення енергій однієї  $2s$ - і трьох  $2p$ -орбіталей. Однак витрати енергії на стадію промотування з надлишком покриваються визволенням енергії внаслідок утворення чотирьох міцних зв'язків в молекулі метану. Тому з енергетичної точки зору відповідь на питання "можливий чи ні процес гібридизації для даного атома" залежить від того, чи може енергія промотування перекиватися енергією утворення міцних зв'язків.

Найбільш важливими є три типи гібридизації (рис. 5.5):



**Рис. 5.5.** Просторове розташування  $sp$ -,  $sp^2$ - і  $sp^3$ -гібридних орбіталей, де  $q$  – гібридні АО

1.  **$sp$ -гібридизація.** Комбінація однієї  $s$ -орбіталі та однієї  $p$ -орбіталі. Вона приводить до лінійного розташування ГАО, які утворюються.

2.  **$sp^2$ -гібридизація.** Комбінація однієї  $s$ -орбіталі та двох  $p$ -орбіталей. Вона призводить до утворення трьох ГАО, які спрямовані до кутів рівнобічного трикутника (під кутом  $120^\circ$  одна до одної). У випадку такої гібридизації слід очікувати утворення плоского трикутника.

3.  $sp^3$ -гібридизація. Комбінація однієї  $s$ -орбіталі і трьох  $p$ -орбіталей дає чотири еквівалентні ГАО, які спрямовані до кутів правильного тетраедра (під кутом  $109,5^\circ$  одна до одної).

### 5.3. Контрольні питання і вправи

- 5-3-1. Сформулюйте основні положення методу валентних зв'язків.
- 5-3-2. Яким є просторове розміщення  $2s$ - та  $2p$ -орбіталей атомів елементів другого періоду?
- 5-3-3. У чому суть концепції гібридизації орбіталей? Поясніть просторове розміщення відносно центрального атома  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гібридизованих орбіталей.
- 5-3-4. Поясніть особливості хімічного зв'язку молекули CO з позиції моделі локалізованих електронних пар.
- 5-3-5. Що таке молекулярна орбіталь? Яка різниця між атомними та молекулярними орбіталями?
- 5-3-6. Чому в молекулярному іоні  $O_2^+$  енергія зв'язку між атомами більша, ніж у молекулі кисню?
- 5-3-7. Поясніть, чому енергія іонізації для молекули  $N_2$  більша, ніж для атома Нітрогену.
- 5-3-8. Що легше іонізувати: атом Гідрогену чи його двохатомну молекулу?
- 5-3-9. Який хімічний зв'язок має назву іонного? Між атомами яких елементів він виникає?
- 5-3-10. Між атомами яких елементів виникає ковалентний зв'язок?
- 5-3-11. Чим відрізняється неполярний ковалентний зв'язок від полярного ковалентного зв'язку? Наведіть приклади.
- 5-3-12. Відобразіть електронними рівняннями процес утворення з атомів таких сполук із іонним зв'язком:  $MgBr_2$ ,  $Na_2S$ ,  $CaF_2$ .

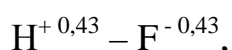
## 6. МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

До цього часу ми розглядали стани ядер і електронів, які знаходяться в окремих атомах і молекулах. Ці частинки є електрично нейтральними, але між ними може виникнути пов'язаний стан без порушення їхньої цілісності,

обумовлений силами, наприклад, електростатичної дипольної взаємодії, що отримала назву **Ван-дер-Ваальсової** (VDW). Крім того, особливий вид міжмолекулярної взаємодії – водневий зв'язок – виникає у деяких гідрогеновмісних сполуках. Обидва ці види взаємодії десь на порядок слабкіші за хімічну, але досить сильно впливають на властивості речовин, які знаходяться у рідкому та кристалічному станах. Наприклад, енергія розриву зв'язку Cl–Cl складає 239,7 кДж/моль, а енергія сублімації твердого Cl<sub>2</sub> – всього 25,2 кДж/моль. Інакше кажучи, сили, які утримують один атом Хлору біля іншого в молекулі Cl<sub>2</sub>, значно міцніші за сили, які пов'язують молекули Cl<sub>2</sub> між собою, але саме останні приводять до утворення конденсованого стану речовини.

### 6.1. Ван-дер-Ваальсова взаємодія

При утворенні полярного хімічного зв'язку кожному атому в молекулі можна приписати парціальний ефективний заряд, який визначається як відношення фактичного заряду до заряду електрона. Наприклад, в молекулі HF спільна пара електронів зсунута до атома Флуору, внаслідок чого на ньому з'являється заряд, який дорівнює – 0,43 заряду електрона. У цілому молекула HF електрично нейтральна, оскільки цей заряд компенсується рівним за величиною, але зворотним за знаком зарядом на атомі Гідрогену



але молекула HF буде мати дипольний момент ( $\mu$ ), оскільки, коли два заряди  $q$  і  $-q$  розділені відстанню  $R$ , то вони складають диполь з величиною  $qR$ . Крім величини, диполь має напрямок, і прийнято вважати, що він спрямований від негативно зарядженого до позитивно зарядженого атома. Одиницею вимірювання дипольного моменту є дебай ( $D$ )

$$1 D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$

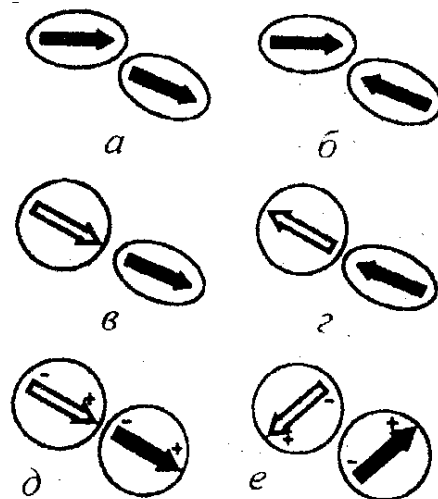
Дипольний момент складної молекули дорівнює векторній сумі дипольних моментів її хімічних зв'язків та неподілених пар електронів. Всі молекули із симетричним розташуванням атомів (CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> тощо) є неполярними ( $\mu = 0$ ) через те, що співпадають центри ваги позитивних і негативних ефективних зарядів, хоча кожний окремий хімічний зв'язок може бути полярним.

При розміщенні в електричному полі неполярні молекули можуть набути індуктованого дипольного моменту. Це пов'язано з тим, що їхній електронний розподіл стає викривленим, і центри позитивного та негативного зарядів, які первісно співпадали, тепер зсуваються один відносно другого.

Здатність молекули до поляризації визначається силою, з якою ядерні заряди контролюють електрони й перешкоджають деформації їх розподілення тим полем, яке прикладене. Якщо молекула містить небагато електронів, то її здатність до поляризації низька, і, навпаки, молекули з великою кількістю електронів поляризуються легше.

Наявність постійного або індуктованого дипольного моменту в атомах чи молекулах приводить до виникнення VDW-взаємодії між ними. При цьому можливі такі три варіанти (рис. 6.1):

- 1) диполь – дипольна взаємодія між полярними молекулами;
- 2) взаємодія «диполь – індуктований диполь»;
- 3) дисперсійна взаємодія або взаємодія «індуктований диполь – індуктований диполь».



**Рис. 6.1.** Взаємодія між молекулами:

*a, б* – диполь – дипольна; *в, г* – між полярною та неполярною молекулами;  
*д, е* – між двома неполярними молекулами

Перший тип взаємодії (рис. 6.1, *a*) відбувається, коли дві полярні молекули знаходяться близько одна до одної, тоді їхні диполі взаємодіють. Коли диполі розташовані так, що позитивний заряд одного диполя

знаходиться поруч з негативним зарядом іншого диполя, то між ними виникає сила притягання. У випадку, коли диполі орієнтовані по відношенню один до одного однойменними зарядами, між ними виникає сила відштовхування.

Другий тип взаємодії (рис. 6.1, б) обумовлений присутністю полярної молекули поблизу іншої молекули (яка сама може бути полярною або неполярною), та її поляризуючою дією. Індуктований диполь може потім взаємодіяти з диполем першої молекули, і обидві молекули стають пов'язаними одна з одною.

Якщо дві неполярні молекули (рис. 6.1, в) знаходяться одна від одної на відстані  $R$ , то хоча вони й не мають постійного дипольного моменту, все ж їх можна розглядати як частинки, що мають миттєвий дипольний момент. При цьому обидва диполі пов'язуються, і тому молекули притягуються одна до одної.

Внесок різних взаємодій у сумарну енергію притягання може значно змінюватись при переході від однієї речовини до іншої. У благородних газів міжмолекулярні зв'язки визначаються тільки дисперсійною взаємодією. При розгляданні молекул типу HCl ( $\mu = 1 \text{ D}$ ) треба мати на увазі одночасно з дисперсійною й дипольну взаємодію.

## 6.2. Водневий зв'язок

Водневий зв'язок виникає між молекулами, які утворені Гідроеном та найбільш електронегативними елементами – Нітроеном, Оксигеном та Флуором. Хімічний зв'язок між Гідроеном та будь-яким з цих трьох елементів має досить високу полярність, і на атомі Гідроену виникає парціальний позитивний заряд  $\delta^+$ . Таким чином, пов'язані між собою атоми  $\text{N}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ ,  $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  і  $\text{F}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  мають певний дипольний момент зв'язку. Кожний з цих диполів здатний взаємодіяти з неподіленою електронною парою атома Нітроену, Оксигену чи Флуору, яка належить сусідній молекулі. Саме ця електростатична взаємодія між диполем зв'язку H–X однієї молекули та неподіленою електронною парою іншої молекули має назву *водневого зв'язку*. Величина енергії водневого зв'язку звичайно знаходиться у межах від 5 до 25 кДж/моль, тобто за порядком величини відповідає енергії VDW-взаємодії.

Не дивлячись на те, що водневий зв'язок виникає у досить вузькому класі хімічних сполук, його значення непропорційно велике. Справа в тому, що існування життя на Землі зобов'язане саме водневим зв'язкам у воді. Завдяки зв'язкам  $O-H\cdots O$  вода має такі аномальні властивості, як висока температура кипіння та збільшення густини при плавленні. Якби густина льоду була більшою за густину рідкої води, що є характерним для більшості рідин, то лід, який утворюється взимку на поверхні водоймищ, повинен був би опуститися до дна, що призвело б до повного промерзання водоймищ. Такі умови виявилися би згубними для більшості форм життя, які існують у воді. Однак завдяки водневим зв'язкам, лід є досить розпушеним упакованням молекул води, в якому об'єм, що вони займають, перевищує об'єм молекул води в рідкому стані.

### **6.3. Контрольні питання і вправи**

6-3-1. Що таке міжмолекулярна взаємодія?

6-3-2. Які зв'язки мають назву водневих, яка їхня міцність у порівнянні з іншими типами зв'язків? При якій температурі руйнуються водневі зв'язки у воді та при якій температурі руйнуються зв'язки між атомами Гідрогену й Оксигену у воді?

6-3-3. Водневі сполуки яких хімічних елементів схильні до утворення водневих зв'язків? Як впливає наявність водневих зв'язків у таких сполуках на їхні властивості?

6-3-4. Чому за звичайних умов а) вода – рідина, а сірководень – газ; б) фтороводень – рідина, а  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$  – гази?

## **7. СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОННА БУДОВА РЕЧОВИН У КОНДЕНСОВАНОМУ СТАНІ**

Здатність різних речовин знаходитись у газоподібному, рідкому та твердому станах – одне з найдивовижніших виявлень універсальних властивостей матеріального світу. У газоподібному стані кінетична енергія руху молекул досить значна в порівнянні з енергією тяжіння між ними. Тому в

газах існує велика частка вільного об'єму, і гази легко стискаються під дією зовнішнього тиску. Конденсовані стани речовини – твердий та рідкий, навпаки, характеризуються невеликою часткою вільного об'єму і тому незначним стисканням. Різниця між рідкими та твердими речовинами визначається головним чином ступенем їхньої внутрішньої упорядкованості.

У рідині молекули вільно пересуваються в просторі, хоча й знаходяться достатньо близько одна до одної. Рух кожної окремої молекули в основному визначається впливом її ближніх сусідів, але дальній порядок у речовині відсутній. У твердій речовині кожна молекула (атом, іон) займає певне фіксоване положення відносно своїх сусідів. Тому тверді речовини мають підвищену в порівнянні з рідинами механічну міцність.

Металурги у своїй практичній діяльності щільно стикаються з речовинами у різних агрегатних станах. Широко застосовуються під час виробництва чавуну та сталі різні гази – кисень, водень, повітря, метан, карбон (II) оксид та карбон (IV) оксид, азот та ін.; вихідна сировина та самі металеві сплави та металургійні шлаки знаходяться у металургійних агрегатах у рідкому або твердому станах.

Більшість хімічних елементів (близько 90% від усіх відомих) при звичайних температурах утворюють тверді речовини. Це справедливо також і для більшості неорганічних сполук. Тому у цьому розділі ми приділяємо увагу саме таким речовинам і тільки тим з них, які характеризуються дальнім порядком, тобто кристалічним твердим тілом.

Це саме ті об'єкти, у яких легко побачити виявлення сил хімічної та міжмолекулярної природи, і які допускають застосування одноелектронного наближення для розв'язання відповідного рівняння Шредінгера.

Однак слід мати на увазі, що за межами цієї теми залишилося багато важливих питань, які пов'язані зі специфікою твердого стану речовини. У першу чергу треба вказати на існування, поруч із кристалічними твердими тілами, аморфних твердих тіл. У цих тілах зберігається неупорядковане розташування частинок, характерне для рідин, тобто відсутній дальній порядок, притаманний кристалам. У той же час аморфні тіла мають механічні властивості, що подібні до властивостей кристалів. До аморфних твердих тіл відноситься всім відоме скло.



Особливу групу складають аморфні метали і сплави перехідних металів з неметалами, які добувають швидким охолодженням їхніх розплавів. На даний час аморфні тверді тіла інтенсивно вивчаються, оскільки вони мають унікальні властивості – сполучення високого електричного опору з феромагнітними властивостями, високу корозійну стійкість та незначне теплове розширення.

Ще один цікавий об'єкт – це так звані рідкі кристали. У рідких кристалах молекули, як і в рідині, можуть вільно пересуватися в просторі. При цьому їхні оптичні властивості дивовижно схожі з властивостями кристалічних твердих тіл. Рідкі кристали утворюються органічними молекулами, які мають вигляд стрижнів або дисків. У рідинах, які складаються з таких молекул, при помірних температурах з'являється особливий напрямок – "директор". Вздовж цього напрямку орієнтуються молекули-стрижні і перпендикулярно до нього – молекули-диски. Наявність у рідкому середовищі, як і в твердому кристалі, виділеного напрямку й обумовлює його особливі оптичні властивості. Велика зацікавленість рідкими кристалами, яка виникла останніми десятиріччями, пов'язана з тим, що у них виявилось можливим ефективно управляти світловими променями, змінюючи їхню інтенсивність, колір і напрямок. Наприклад, усім відомі цифрові дисплеї – це пристрої, в яких рідкий кристал розташовується між двома скляними платівками, і його оптична поведінка управляється зміною електричної напруги на цих платівках.

Окрім указаних класів речовин, існують різноманітні керамічні матеріали – оксигеновмісні та безоксигенові. Це так звані композити – тверді матеріали, які утворені сполученням різнорідних речовин з чіткою межею розділу між ними. До композитів відносяться метали, які зміцнені неметалічними волокнами, або кераміка, яка містить металічне волокно.

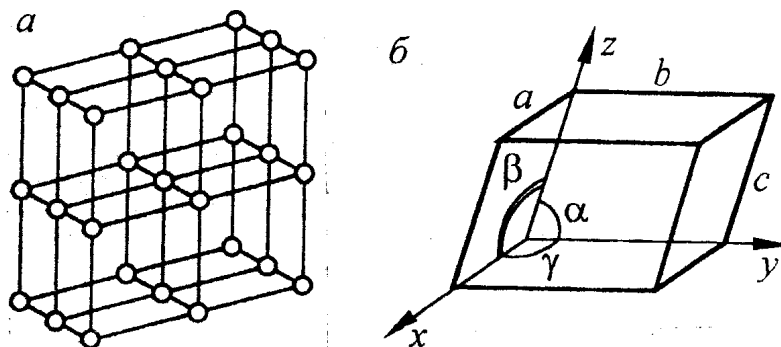
Однак, для будь-якого класу твердих речовин, що розглядаються, основою для порівняння властивостей є кристалічне тверде тіло. Знання загальних закономірностей, які описують будову кристалічних тіл, є необхідними під час вивчення дисциплін металургійного фаху, оскільки у виробничих процесах постійно застосовуються різноманітні кристалічні речовини (руди, флуси, легуючі матеріали), властивості яких залежать від їхньої будови.

## 7.1. Хімічний зв'язок і структура твердих тіл

Головною особливістю кристалічних твердих тіл є те, що мікрочастинки, які їх складають, – атоми, іони, молекули – розташовані суворо періодично, утворюючи геометрично закономірну кристалічну структуру. Частилки одного виду, якщо вони по-різному розташовані, можуть утворювати кристали з протилежними властивостями. Наприклад, алмаз і графіт складаються з одних і тих самих атомів Карбону, але в кристалічній структурі алмазу найближчі сусіди будь-якого атома Карбону розташовані у вершинах тетраедра, а в структурі графіту – у вершинах трикутника.

Розвиток кристалографії – науки про зовнішні форми та внутрішню будову кристалів починається з роботи Н. Стентона, в якій був сформульований **закон постійності кутів**: не дивлячись на те, що форми та розміри граней кристалу можуть бути досить різними, кути між відповідними гранями кристалів даної речовини є постійними. Цей закон на довгий час було покладено в основу методів визначення речовини на підставі зовнішньої форми його кристалів, оскільки у різних речовин кути між гранями, як правило, різні. Наступний крок у становленні кристалографії пов'язаний з ім'ям Р.Ж. Гаюї, який висунув гіпотезу про те, що будь-який кристал повинен розглядатися як сполучення щонайменших паралелепіпедів, рівних між собою, і таких, що стикаються один з одним цілими гранями. Ця гіпотеза лежить в основі сучасної кристалографії, яка оперує поняттям "просторової ґратки" як сукупності ідентичних вузлів, що утворені вершинами елементарних паралелепіпедів, які періодично повторюються в просторі – елементарних комірок.

Елементарна комірка у загальному випадку є косо кутовим паралелепіпедом з ребрами  $a$ ,  $b$  і  $c$  та кутами  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$  (рис. 7.1, б). Шість величин, які вказані, є *параметрами ґратки*. Якщо паралелепіпед не містить ніяких вузлів у жодній точці всередині чи на поверхні, крім вершин, він є примітивною коміркою й позначається літерою  $P$ . Якщо вузли знаходяться в центрі об'єму елементарної комірки, то вона відноситься до об'ємноцентрованої ( $I$ -комірка). При розташуванні вузлів у центрах граней (окрім вузлів у вершинах), комірка має назву  $A$ -,  $B$ - або  $C$ -центрованої, а якщо центровані усі грані, то це  $F$ -комірка.



**Рис. 7.1.** Кристалічна ґратка (а) та елементарна комірка (б)

О. Браве запропонував класифікацію елементарних комірок за вказаними чотирма типами –  $P$ ,  $I$ ,  $A$  ( $B$ ,  $C$ ),  $F$  та сімома кристалічними системами – сингоніями. В основу класифікації він поклав елементи симетрії, які притаманні різним елементарним коміркам (центр симетрії, площина симетрії, вісь симетрії). Існує всього 14 елементарних комірок Браве (табл. 7.1, рис. 7.2). Елементарні комірки Браве та побудовані за їхньою допомогою ґратки Браве описують найбільш поширені кристалічні структури. Однак класифікація Браве враховує тільки три вищезгадані елементи симетрії, у той час як у додаток до них можуть існувати складні вісі симетрії. А.В. Гадолін уключив до розгляду ці складні елементи симетрії та поширив перелік можливих видів ґраток до 32. Подальший прогрес у класифікації ґраток пов'язаний з ім'ям Є.С. Федорова, який встановив повний перелік 230 можливих ґраток на підставі наявності у них, окрім локальних елементів симетрії Браве і Гадоліна, також просторових елементів симетрії. Революційний переворот у кристалографії відбувся на початку ХХ ст., коли було відкрите явище дифракції рентгенівських променів на кристалах, що дало можливість вимірювати відстань між мікрочастинками, які складають кристалічну ґратку. Потім було розшифровано структуру кристалів деяких речовин (У.Г. Брегг і У.Л. Брегг). Вузли ґратки перестали бути абстрактними поняттями й перетворилися на місця, які зайняті атомами, іонами чи молекулами. Тому елементарна комірка, поруч із вимогами відбивати симетрію кристалу, повинна також бути узгоджена з хімічною формулою речовини, що утворює кристал.

Вся інформація про розташування атомів, іонів та молекул у кристалах, яка добута на сьогодні на підставі рентгеноструктурних

досліджень, може бути проаналізована, якщо класифікувати кристали за граничними типами хімічного зв'язку. Відповідно до переважного типу зв'язку виділяють **чотири типи кристалічних твердих тіл: метали, іонні кристали, ковалентні кристали та молекулярні кристали.**

Таблиця 7.1

Параметри комірок Браве

Сингонія	Кількість комірок	Тип комірки та її число на рис. 7.2	Параметри комірки
Триклінна	1	P (1)	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклінна	2	P (2) C (3)	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбічна	4	P (4) C (5)	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональна	1	P (8)	$a = b = c; \alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Ромбоедрична	1	R (9)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Тетрагональна	2	P (10) I (11)	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубічна	3	P (12) I (13) F (14)	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Кристали типових металів можна уявити у вигляді правильно розташованих позитивних іонів (катіонів), які занурені до однорідно негативно зарядженої електронної "рідини". Основні загальні властивості металів – високі теплопровідність та електрична провідність – як раз і зумовлені високою рухомістю електронів. За іншими фізичними характеристиками метали можуть суттєво відрізнятися один від одного.

Оскільки катіони, як і атоми, мають сферичну симетрію, то кристалічну структуру металів можна розглядати як просторове найщільніше упакування твердих куль однакового радіусу. Серед елементарних комірок

Браве цим уявленням відповідають гексагональне найщільніше упакування та кубічні найщільніші упакування як об'ємноцентрованого типу, так і гранецентрованого типу.

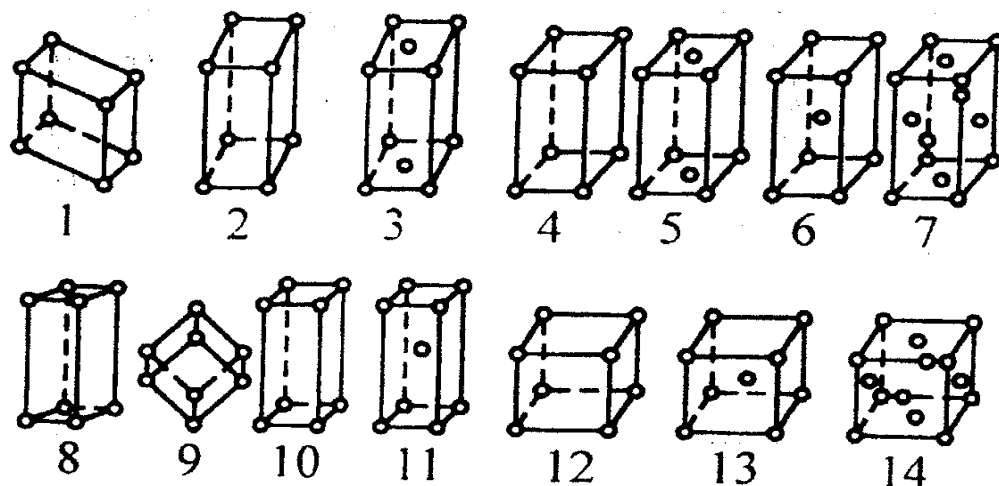


Рис. 7.2. Елементарні комірки Браве

В іонних кристалах електрони переходять від атомів одного типу до атомів іншого типу, тому кристал складається з позитивних і негативних іонів. Іони в кристалі розташовані так, що кулонівське тяжіння між іонами протилежного знаку є міцнішим за відштовхування між іонами одного знаку. Таким чином іонний зв'язок обумовлений, в основному, взаємодією протилежно заряджених іонів. Іонні кристали мають, як правило, високі температури плавлення, вони дуже тверді, але є крихкими та мають погану електро- й теплопровідність, оскільки іони не можуть вільно пересуватися у кристалічній ґратці.

Ковалентні кристали у вузлах ґратки мають атоми, які ковалентно пов'язані з найближчими сусідами. Однак у цьому випадку не можна виділити окремі молекули й треба розглядати ковалентний кристал як одну гігантську молекулу. Ковалентний зв'язок можна пояснити успільненням електронних пар, наслідком чого є підвищена електронна густина в певних просторових напрямках. Наприклад, атоми Карбону переважно сполучаються один з одним так, що чотири їхні зв'язки розташовуються в просторі певним симетричним чином: кожний атом Карбону тетраедрично оточує себе

чотирма найближчими сусідами. Рівноправність чотирьох зв'язків Карбону пояснюється  $sp^3$ -гібридизацією його електронних орбіталей.

Ковалентні кристали, як правило, є поганими провідниками тепла та електрики. Їх відрізняють висока твердість, тугоплавкість, у них практично відсутня розчинність у будь-яких розчинниках. Однак електрична провідність ковалентних кристалів може сильно змінюватись при наявності незначних домішок інших атомів у кристалі. Наприклад, фосфор при співвідношенні 1 до  $10^7$  надає кристалам германію значну електричну провідність.

У молекулярних кристалах вузли кристалічної ґратки зайняті окремими молекулами ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  та ін.) або атомами інертних газів (Ar, Ne та ін.). Більшість органічних речовин також є молекулярними кристалами. Молекули пов'язані одна з одною VDW-силами, які обумовлені диполь-дипольною взаємодією. Цей зв'язок відносно слабкий, тому молекулярні кристали мають невелику твердість, плавляться при низьких температурах і не мають електричної провідності. Структура молекулярних кристалів часто визначається найщільнішим упакуванням молекул. Наприклад, інертні гази, переходячи до твердого стану, утворюють кристали щільно упакованої кристалічної структури.

Наведена класифікація кристалів за типами зв'язків відповідає граничним випадкам. Треба сказати, що більшість кристалів неорганічних речовин, між тим, належить до проміжних типів. Так, зв'язок між металами і неметалами, як правило, має частково іонний і частково ковалентний характер. У деяких кристалах присутні більше, ніж два типи зв'язків. Однак усі ці ускладнення доречно розглядати під час поглибленого вивчення хімії конкретного елемента, а для першого ознайомлення зручно використовувати більш грубу класифікацію за чотирма граничними випадками хімічних зв'язків. Тому при вивченні навчальної дисципліни завжди треба пам'ятати про те, що "у дійсності все відбувається не так, як насправді".

## 7.2. Зонна теорія електронної будови твердих тіл

При розгляданні різних типів кристалів було відзначено одну з найважливіших характеристик – здатність проводити електричний струм. Цю здатність можна характеризувати кількісно значенням питомої електричної

провідності кристалу. За її величиною всі тверді тіла можна розділити на три великі групи: метали, діелектрики та напівпровідники. Метали (Cu, Ag, Fe та ін.) є чудовими провідниками електричного струму. Їхня питома електрична провідність при кімнатній температурі знаходиться в межах  $10^4 - 10^6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Діелектрики (NaCl, алмаз та ін.), навпаки, практично не проводять струм – їхня питома електрична провідність менша за  $10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Нарешті, кристали, які мають проміжне значення питомої електричної провідності (від  $10^{-10}$  до  $10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ), відносяться до класу напівпровідників (Si, Ge, Se та ін.).

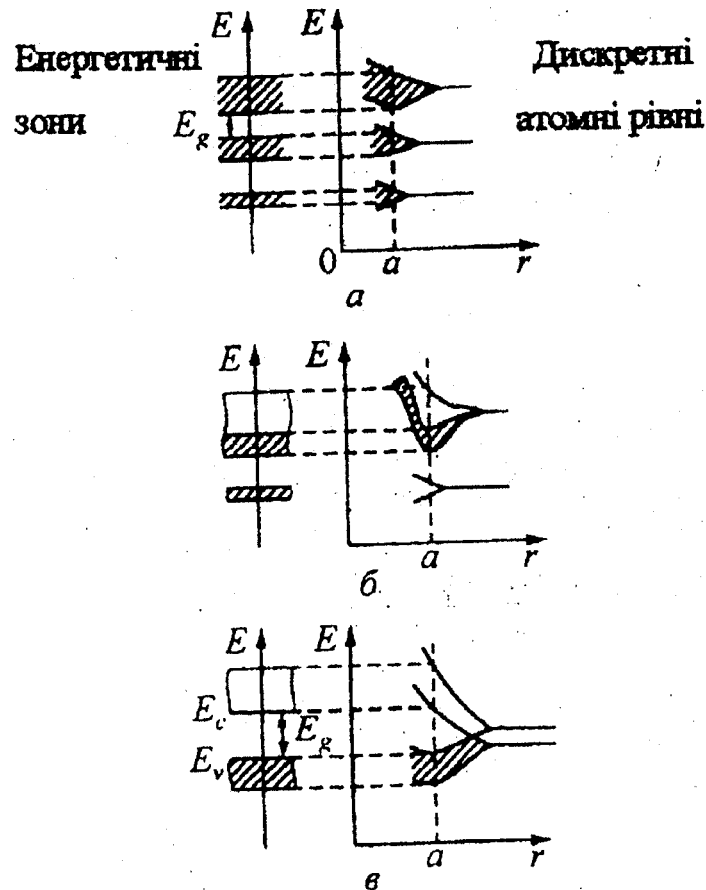
Раніше ці класи кристалів розглядалися ізольовано один від одного. Квантова механіка дозволила виробити єдину точку зору на явище електричної провідності кристалів – **зонну теорію твердих тіл**.

Справа полягає в тому, що при наближенні  $N$  атомів кожний енергетичний рівень ізольованого атома розщеплюється на  $N$  близько розташованих рівнів, які утворюють енергетичну зону (подібно до того, як відбувалось розщеплення  $1s$ -рівня на дві  $\sigma$ -орбітали при утворенні молекули водню). Якщо у похідних атомів є декілька рівнів енергії, то відповідно до цього з'являється декілька енергетичних зон.

На рис. 7.3, а схематично зображено утворення зон при наближенні атомів. Зони, що утворилися внаслідок розщеплення рівнів валентних електронів, мають назву *валентних*. Наступною за валентною зоною є *зона провідності*. Прийнята система позначення цих рівнів:  $E_v$  – верхній рівень;  $E_c$  – нижній рівень;  $E_g$  – проміжна енергія між двома зонами (заборонена зона). Відстань між окремими рівнями в зоні дуже мала. Наприклад, кристал, що має об'єм  $1 \text{ см}^3$ , містить до  $10^{22}$  атомів. Це означає, що при ширині зони у 1 еВ різниця між енергетичними рівнями буде приблизно  $10^{-22}$  еВ. Тому навіть унаслідок теплового збудження електрони можуть пересуватися у зоні на більш високі енергетичні рівні, якщо ці рівні вільні (відповідно до принципу заборони, на кожному з них може знаходитися не більше двох електронів).

За характером заповнення зон електронами кристалічні тверді тіла можна розділити на два класи. До одного з них належать ті кристали, в яких над повністю заповненою зоною розташовується валентна зона, що заповнена не повністю (рис. 7.3, б). Електрони частково заповненої зони під

дією навіть слабкого електричного поля можуть збільшувати свою енергію, переходячи на вільні рівні, що лежать вище. Тому в кристалі, який має таку зонну структуру, можливий спрямований рух електронів, тобто протікання електричного струму.



**Рис. 7.3.** Розщеплення енергетичних рівнів ізольованих атомів при їх наближенні (*а* – загальний випадок; *б* – утворення частково заповненої зони; *в* – зонна структура напівпровідників та ізоляторів)

Типовим прикладом такого класу кристалів є металічний натрій. Кожний атом Натрію містить 11 електронів:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . При об'єднанні атомів у кристал енергетичні рівні атомів розщеплюються і утворюють енергетичні зони з  $1s^2 2s^2$ - та  $2p^6$ -рівнів, оскільки в них на  $2N$ ,  $2N$  та  $6N$  станів припадає така ж кількість електронів. Валентна зона утворена з  $3s$ -рівнів. У ній є всього  $2N$  рівнів, на які припадає  $N$  електронів (по одному валентному електрону на кожний атом). Таким чином, у кристалічній речовині валентна



зона заповнена тільки наполовину. У металів може також реалізовуватися ситуація, коли валентна зона заповнена повністю, але вона перекривається з наступною вільною зоною. Наприклад, у кожного атома Магнію валентні електрони повністю заповнюють  $3s$ -зону. Однак ця зона перекривається з наступною вільною зоною, що утворена з  $3p$ -рівнів. До іншого класу відносяться кристали, у яких валентна зона, що повністю заповнена електронами, відокремлена від вільної зони так званою забороненою зоною з тією чи іншою шириною (рис. 7.3, в). Якщо ширина забороненої зони менша за 2 – 3 еВ, то кристал є напівпровідником. Таку структуру зон мають, наприклад, силіцій, германій, деякі оксиди металів, нітриди, карбіди та ін. У напівпровідниках при підвищенні температури помітна кількість електронів може здолати заборонену зону й перейти до вільної зони або зони провідності. При переході електронів до цієї зони водночас у валентній зоні з'являються вакантні рівні. Це означає, що і для валентних електронів з'являється можливість змінювати свою енергію, тобто брати участь у процесі перенесення заряду. Таким чином, у кристалах з вузькою забороненою зоною існують два механізми провідності – рух вільних електронів у зоні провідності та рух валентних електронів у валентній зоні.

Коли ширина забороненої зони є значною ( $E_g > 3$  еВ), кристали з такою зонною структурою є діелектриками, оскільки перехід електрона до зони провідності має малу ймовірність. Типовим діелектриком є, наприклад, NaCl.

Таким чином, з точки зору квантової хімії між металами та напівпровідниками існує якісна різниця, у той час, як між напівпровідниками та діелектриками – тільки кількісна.

Електронна структура атомів, які утворюють кристал, не є єдиним фактором, що обумовлює його зонну структуру. Важливу роль відіграє також природа хімічного зв'язку. Нарешті, розташування енергетичних зон залежить від структури кристалу. Наприклад, Карбон в структурі алмазу – діелектрик, а у структурі графіту він має металічні властивості.

Розглянута вище зонна структура твердих тіл справедлива для ідеального кристалу, кристалічна ґратка якого не має викривлень. У реальних кристалах при будь-яких температурах, вищих за абсолютний нуль, є теплові дефекти (пусті вузли та атоми в міжвузлях) та присутні в невеликих

концентраціях чужорідні атоми. Усі ці та інші відхилення від ідеальності можна поєднати під однією назвою – домішки. Домішки особливо впливають на властивості напівпровідників, оскільки, наприклад, енергетичні рівні атомів домішок можуть не співпадати з рівнями основних атомів речовини. Ці рівні можуть розташовуватися як у дозволених зонах, так і у забороненій. Найявніший вплив у забороненій зоні рівнів домішок здійснює дуже сильний вплив на електричну провідність кристалу. Наприклад, ширина забороненої зони германію становить 0,67 еВ, а домішкові рівні можуть розташовуватися нижче дна зони провідності на 0,015 еВ і для переходу електрону з домішкового рівня до зони провідності потрібна енергія у 40 разів менша, ніж для переходу електрона з валентної зони. Рівні, що поставляють електрони до зони провідності, мають назву *донорних*, а сам напівпровідник має назву напівпровідника *n*-типу. Домішкові рівні можуть розташовуватися й поблизу стелі валентної зони. На них можуть переходити електрони з цієї зони. Такі рівні мають назву *акцепторних*, а напівпровідник, у яких вони існують, має назву напівпровіднику *p*-типу (рис. 7.4).

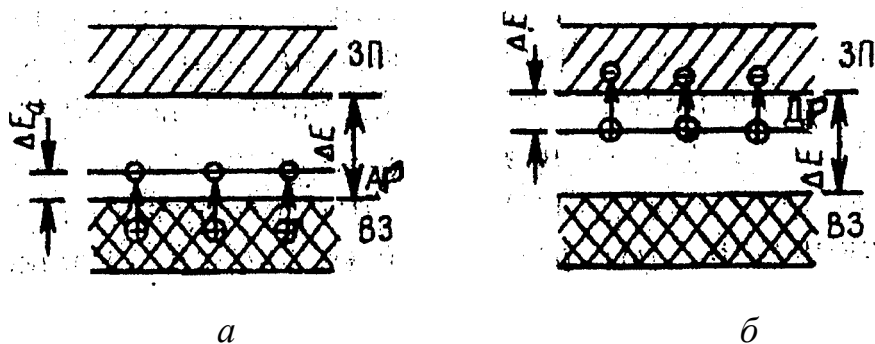


Рис. 7.4. Зонна діаграма напівпровідників *p*-типу (а) і *n*-типу (б)

### 7.3. Контрольні питання і вправи

- 7-3-1. У чому полягає суть зонної теорії твердих тіл?
- 7-3-2. Дайте пояснення, що таке валентна зона і зона провідності.
- 7-3-3. Охарактеризуйте провідники, напівпровідники та ізолятори з погляду зонної теорії твердих тіл.
- 7-3-4. Яка різниця між молекулярними, металічними та іонними кристалами?
- 7-3-5. Як тип хімічного зв'язку між частинками впливає на енергію кристалічної ґратки?

- 7-3-6. Назвіть речовини, які мають молекулярні ґратки. Які їхні фізичні властивості?
- 7-3-7. Наведіть приклади речовин, які мають атомні ґратки. Які їхні фізичні властивості?
- 7-3-8. Які речовини мають іонні ґратки? Які їхні фізичні властивості?
- 7-3-9. У чому полягає різниця між іонними, атомними та молекулярними ґратками?
- 7-3-10. Чим відрізняються метали від інших твердих речовин? Які їхні фізичні властивості? Що відрізняє металічні ґратки від інших типів ґраток?
- 7-3-11. Яка з наведених речовин у твердому стані повинна плавитися при більш високій температурі, а яка при більш низькій: HF, NaF, F<sub>2</sub>? Які ґратки мають їхні кристали?
- 7-3-12. Який тип ґраток у твердому стані утворюють речовини, які мають такий склад: RbF, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, Si, SrCl<sub>2</sub>? Чому?
- 7-3-13. Чим відрізняється аморфний стан речовини від кристалічного? Наведіть приклади.
- 7-3-14. Скільки атомів Карбону безпосередньо поєднані з кожним його атомом у кристалічній ґратці алмазу?
- 7-3-15. Скільки атомів Оксигену оточує кожний атом Силіцію у кристалічній ґратці силіцій (IV) оксиду?
- 7-3-16. Чому дорівнює кількість іонів Натрію, з якими безпосередньо пов'язаний кожний іон Хлору у кристалічних ґратках кухонної солі?

## **8. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ**

### **8.1. Поняття про хімічну термодинаміку**

Поруч з іншими вченнями теоретичні засади сучасної хімії складає термодинаміка. У перший період свого розвитку термодинаміка вивчала співвідношення тільки між теплотою та механічною роботою. Це питання виникло у зв'язку з винаходом і все більшим поширенням парових машин. Пізніше, з відкриттям і дослідженням інших форм енергії, поступово до кола питань, які розглядає термодинаміка, включалося й вивчення цих форм енергії. Швидко поширювалась і галузь практичного застосування

термодинамічних методів дослідження. На підставі законів термодинаміки вивчались електричні й холодильні машини, компресори, двигуни внутрішнього згорання й реактивні двигуни, атмосферні явища та численні хімічні реакції, які складають основу багатьох технологічних процесів, у тому числі й у металургії.

Хімічна термодинаміка вивчає перехід енергії з однієї форми до іншої; енергетичні ефекти, які супроводжують хімічні й фізичні процеси; можливість і напрямок самодовільного протікання процесів.

Перш за все, у будь-якому процесі виконується *закон збереження енергії*. Йому відповідає рівняння

$$Q = \Delta U + A, \quad (8.1)$$

яке ще називають рівнянням I закону термодинаміки. *I закон термодинаміки* можна сформулювати так: **якщо до системи (речовини чи сукупності речовин) підводиться теплота  $Q$ , то в загальному випадку вона витрачається на зміну внутрішньої енергії  $\Delta U$  й на виконання роботи  $A$ .**

Під *внутрішньою енергією системи  $U$*  розуміють її загальний запас (включаючи енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів у атомах, внутрішньоядерну енергію і т.п., тобто всі види енергії, окрім кінетичної та потенціальної енергії системи як цілого).

Під величиною  $A$  мають на увазі *роботу проти всіх сил, що діють на систему* (зовнішній тиск, електричне й магнітне поле тощо).

Роботу  $A$ , що виконує система під час переходу зі стану 1 до стану 2, зручно представляти у вигляді суми

$$A = A' + p\Delta V, \quad (8.2)$$

де  $A'$  – робота проти всіх сил, що діють на систему, окрім зовнішнього тиску  $p$ .

Якщо система, яка вивчається, знаходиться тільки під дією тиску, то для ізобарного процесу ( $p = \text{const}$ ), при  $A' = 0$ ,

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V, \quad (8.3)$$

де  $\Delta V$  – зміна об'єму в процесі, яка дорівнює сумі об'ємів продуктів за відрахуванням суми об'ємів вихідних речовин.

Для ізобарного процесу рівняння (8.1) матиме вигляд

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (8.4)$$

Суму внутрішньої енергії й добуток об'єму на зовнішній тиск називають *ентальпією* й позначають літерою  $H$

$$H = U + pV. \quad (8.5)$$

Ентальпія подібно до об'єму, тиску, температури та внутрішньої енергії є функцією (характеристикою) стану системи. Наукове і практичне значення має різниця  $DH = H_2 - H_1$ , тобто зміна ентальпії у процесі.

## 8.2. Початки термохімії

*Термохімія* займається вивченням теплових ефектів хімічних процесів. Хімічні процеси протікають або з виділенням, або з поглинанням теплоти. Перші мають назву *екзотермічних*, другі – *ендотермічних*. Кількість теплоти, яка виділилася (або була поглинутою) є *тепловим ефектом* процесу.

Майже всі процеси протікають або при збереженні постійного об'єму, тобто в закритій посудині (наприклад, в автоклаві), або при постійному тиску, тобто у відкритій посудині (наприклад, у пробірці). Причому переважаюча більшість реакцій проводиться саме при  $p = \text{const}$ .

Ізобарний режим (як правило  $p = 101$  кПа) є типовим для більшості лабораторних і промислових процесів. Тому звичайно розглядають тепловий ефект при  $p, T = \text{const}$ , тобто різницю ентальпій  $\Delta H$ , що характеризує "теплотворну" здатність системи.

Відповідно до (8.5) для ізобарного процесу

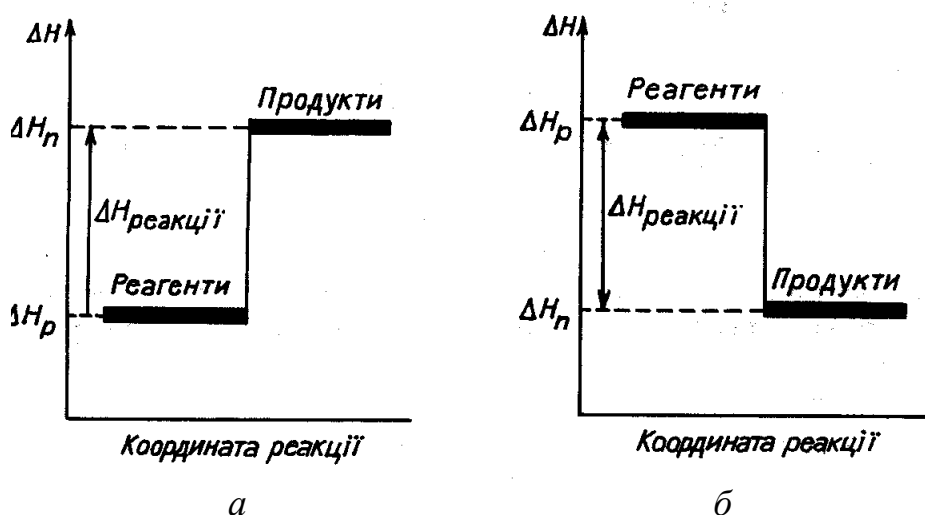
$$Q_p = DH = SH_{\text{кін}} - SH_{\text{вих}}. \quad (8.6)$$

Тепловий ефект ізохорного процесу

$$Q_v = DU = SU_{\text{кін}} - SU_{\text{вих}}. \quad (8.7)$$

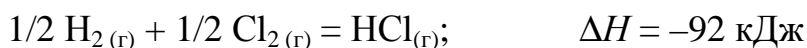
З наведених виразів видно, що  $Q_p \neq Q_v$ , таким чином, тепловий ефект реакції залежить від умов її протікання. Хімічні рівняння, в яких указано тепловий ефект реакції при постійних тиску й температурі ( $\Delta H$  процесу), мають назву *термохімічних рівнянь*. Тепловий ефект  $\Delta H$  вважають позитивним для ендотермічних процесів і негативним для екзотермічних (рис. 8.1). Значення  $\Delta H$  відносять до кількості речовин (моль), що беруть участь у реакції, яку

позначають стехіометричними коефіцієнтами (вони можуть бути і дробовими). Крім того, у термохімічних рівняннях відзначають стан речовин: (к) – кристалічний, (р) – рідкий, (г) – газоподібний. Якщо спеціально не обумовлено, то  $\Delta H$  наводиться для стандартної температури 25<sup>0</sup>С (298,15 К) і стандартного тиску 101 кПа (1 атм). У термохімічних рівняннях між системами реагентів і кінцевих продуктів використовують знак рівності (а не стрілку).



**Рис. 8.1.** Ентальпійна діаграма ендо- ( $\Delta H > 0$ ) (а) та екзотермічного ( $\Delta H < 0$ ) (б) процесів.

Так, запис



означає, що перетворення 0,5 моль газоподібного водню і 0,5 моль газоподібного хлору на 1 моль хлороводню при 25<sup>0</sup>С і 101 кПа супроводжується виділенням 92 кДж теплоти.

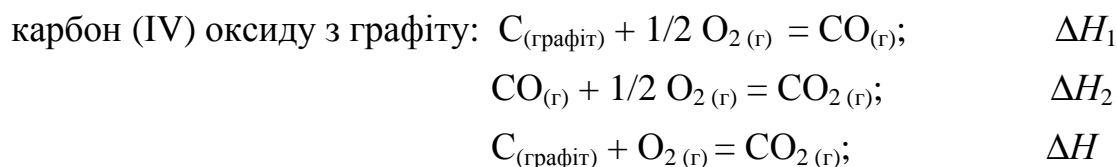
Змінення ентальпії  $\Delta H$  може бути знайдено не тільки для хімічних реакцій, але й для інших процесів, зокрема, для фазових переходів. Назву *фазових переходів* мають перетворення однієї фази на іншу. До фазових переходів відносять такі процеси, як плавлення, випаровування, возгонка (сублімація) й зворотні процеси – твердіння, конденсація, а також перехід однієї кристалічної форми речовини до іншої.

Для вимірювання теплових ефектів застосовують спеціальні прилади – калориметри. У простішому випадку калориметр є посудиною, що оточена

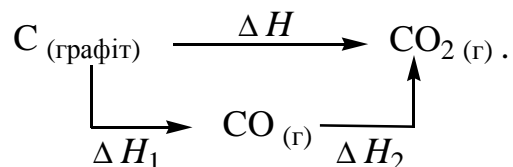
оболонкою з матеріалу, який погано проводить тепло. До посудини вміщують речовину з відомою теплоємністю. Якщо припустити відсутність теплообміну між калориметром і зовнішнім середовищем, то

$$\Delta H = C \cdot \Delta T. \quad (8.8)$$

Основний закон термохімії був сформульований російським вченим Г.І. Гессом (1840 р.): **тепловий ефект процесу залежить тільки від виду й стану вихідних речовин і кінцевих продуктів, але не залежить від шляху переходу.** Закон Гесса справедливий для процесів, що відбуваються за постійних умов. Передбачається також, що система не виконує ніякої роботи, крім роботи проти зовнішнього тиску, яка пов'язана зі зміненням об'єму при  $p = \text{const}$ . Зміст закону Гесса покажемо на прикладі отримання карбон (IV) оксиду з графіту:



Подамо ці реакції такою схемою:



Очевидно, що  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$  або  $\Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0$ . Це означає: якщо для всіх трьох процесів  $T_{\text{вих}} = T_{\text{кін}}$  і  $p_{\text{вих}} = p_{\text{кін}}$ , то незалежно від того, згоряє графіт одразу до  $CO_2$  чи спочатку до  $CO$ , а потім  $CO$  до  $CO_2$ , тепловий ефект буде одним й тим самим.

З закону Гесса, що є одним з наслідків закону збереження енергії, випливає ряд висновків. Найбільш важливими з них є такі: 1) тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот утворення ( $\Delta H_f$ ) продуктів реакції з відрахуванням суми теплот утворення вихідних речовин; 2) тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот згоряння ( $\Delta H_z$ ) вихідних речовин з відрахуванням суми теплот згоряння продуктів реакції.

Для практичного використання закону Гесса та його наслідків необхідно ввести поняття теплоти утворення й теплоти згоряння речовини. Під *теплотою (ентальпією) утворення* розуміють тепловий ефект реакції утворення 1 моль речовини з простих речовин, що є стійкими за стандартних умов.

Під *теплотою* (ентальпією) згоряння розуміють тепловий ефект згоряння 1 моль речовини до  $\text{CO}_2(\text{r})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{p})$  (продукти окиснення інших елементів визначаються у кожному конкретному випадку).

Від стандартних умов [температура  $25^\circ\text{C}$  ( $298,15\text{ K}$ ) і тиск  $101\text{ кПа}$ ] слід відрізнити поняття про стандартний стан речовини при  $p = 101\text{ кПа}$  і будь-якій постійній температурі.

Стандартні ентальпії та інші стандартні термодинамічні величини, що визначені для речовин у стандартному стані, позначають верхнім індексом ( $^0$ ), нижнім індексом указують температуру, для якої вони були визначені; наприклад,  $\Delta H_{298}^0$  (визначена при  $298,15\text{ K}$ ).

*Стандартна теплота (ентальпія) утворення речовини  $\Delta H_f^0$*  – це змінення ентальпії в процесі утворення 1 моль даної речовини в стандартному стані з термодинамічно сталих форм простих речовин, що також знаходяться у стандартному стані. З цієї дефініції випливає, що для будь-якої простої речовини  $\Delta H_{f,298}^0 = 0$ .

Для багатьох речовин стандартні теплоти утворення відомі й зведені в таблиці. Використання таких таблиць спрощує розрахунки, тому що шляхом комбінацій декількох відомих величин можна отримати значення  $\Delta H^0$  для багатьох реакцій, не вдаючись до експерименту.

Теплові ефекти хімічних реакцій змінюються в широких межах. Стандартні ентальпії утворення речовин за абсолютною величиною звичайно складають від  $80$  до  $800\text{ кДж/моль}$ , порівняно рідко бувають меншими за  $40$  чи більшими за  $4000\text{ кДж/моль}$ . Якщо стандартні ентальпії згоряння всіх речовин мають негативне значення ( $\Delta H_z < 0$ ), то стандартні ентальпії утворення можуть бути й позитивними, тобто відомі речовини, утворення яких пов'язано з поглинанням теплоти.

У табл. 8.1 наведено значення стандартних ентальпій утворення деяких речовин. За допомогою таких таблиць можна проводити різнобічні розрахунки.

Теплові ефекти процесів переходу з одного агрегатного стану до іншого звичайно значно менші за теплові ефекти хімічних реакцій. Зокрема, теплоти пароутворення (при  $101\text{ кПа}$ ) мають значення близько



40 кДж/моль (рідше 100 й більше), теплоти плавлення, переходу з аморфного стану до кристалічного й перетворення однієї модифікації на іншу – 4 – 20 кДж/моль. Теплоти пароутворення мають великі значення для тугоплавких (високо киплячих) речовин. Так, для вольфраму при  $p = 101$  кПа  $\Delta H_{\text{пар}}^0 \approx 770$  кДж/моль.

Таблиця 8.1.

### Стандартні ентальпії утворення речовин

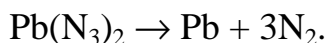
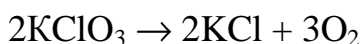
Речовина	$\Delta H_{f298}^0$ , кДж/моль	Речовина	$\Delta H_{f298}^0$ , кДж/моль	Речовина	$\Delta H_{f298}^0$ , кДж/моль
AgBr <sub>(к)</sub>	-100,7	F <sub>(г)</sub>	79,5	NaF <sub>(к)</sub>	-574
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sub>(к)</sub>	-506,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>(к)</sub>	-822	NaI <sub>(к)</sub>	-290,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>(к,α)</sub>	-1676	H <sub>(г)</sub>	218,0	O <sub>(г)</sub>	249,2
AsCl <sub>3</sub> <sub>(р)</sub>	-315	HCl <sub>(г)</sub>	-92,3	O <sub>3</sub> <sub>(г)</sub>	142
BaSO <sub>4</sub> <sub>(к)</sub>	-1465	H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,82	SO <sub>2</sub> <sub>(г)</sub>	-296,9
C <sub>(діамант)</sub>	1,83	H <sub>2</sub> O <sub>(р)</sub>	-285,83	SrSO <sub>4</sub> <sub>(к)</sub>	-1468
C <sub>(графіт)</sub>	0	H <sub>2</sub> S <sub>(г)</sub>	-21	TiN <sub>(к)</sub>	-339
CH <sub>4</sub> <sub>(г)</sub>	-74,8	HgO <sub>(к,кр)</sub>	-90,9	XeF <sub>4</sub> <sub>(к)</sub>	-251
CO <sub>(г)</sub>	-110,5	LiCl <sub>(к)</sub>	-408,3	ZnO <sub>(к)</sub>	-350,6
CO <sub>2</sub> <sub>(г)</sub>	-393,5	N <sub>(г)</sub>	472,7	ZnSO <sub>4</sub> <sub>(р-н)</sub>	-1065
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sub>(г)</sub>	226,0	NO <sub>(г)</sub>	90,2	CuSO <sub>4</sub> <sub>(р-н)</sub>	-843,0

### 8.3 Спрямованість процесів

Відомо, що хімічні процеси кваліфікуються як оборотні та необоротні. Перші з них, що починають протікати в одному напрямку, потім йдуть одночасно в обох напрямках (за рахунок взаємодії продуктів реакції), тобто вони є двобічними. Другі протікають практично однобічно, до повного перетворення вихідних речовин.

Хоча теоретично необоротний процес можна представити таким, що за певних умов протікає оборотно, тобто в принципі всі реакції можна вважати оборотними, однак частіше доводиться зустрічатися з процесами, в яких переважає реакція, що йде в одному напрямку. Це буває в тих випад-

ках, коли продукти взаємодії вилучаються зі сфери реакції (випадіння осаду, виділення газу, утворення практично недисоційованих продуктів та ін.) або коли за рахунок великого надлишку вихідних речовин зворотний процес практично подавляється. Таким чином, природне чи штучне вилучення можливості зворотної реакції дозволяє довести процес практично до кінця. Прикладами зовсім необоротних процесів можуть бути реакції



За звичайних умов не можна отримати бертолетову сіль  $\text{KClO}_3$  безпосередньо з калій хлориду й кисню. Також неможливо синтезувати плюмбум (II) азид  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  із свинцю та азоту.

В оборотному процесі через деякий час встановлюється *рівновага*. *Рівноважний стан* – це такий термодинамічний стан системи, який за постійних зовнішніх умов не змінюється з часом, причому стабільність характеристик системи (склад, тиск та ін.) не обумовлена протіканням якого-небудь процесу за участю зовнішнього середовища.

Справжня рівновага є динамічною – постійність властивостей системи обумовлена не відсутністю процесів на молекулярному рівні, а однаковою швидкістю прямого й зворотного процесів. Унаслідок зворотного процесу в системі настає *дійсна (стала) рівновага*. Вона характеризується такими ознаками:

а) під час відсутності зовнішнього впливу стан системи залишається незмінним з часом;

б) система йде слідом за зміною зовнішніх впливів, якими б малими вони не були. Зміна напрямку впливу викликає зміну напрямку змін, що відбуваються в системі. Якщо зовнішній вплив припиняється, система знову повертається до вихідного стану. Під час дійсної рівноваги між дією та її наслідками існує однозначний кількісний зв'язок;

в) стан системи буде однаковим незалежно від того, з якого боку вона підходить до рівноваги.

Прикладом системи, що знаходиться у дійсній хімічній рівновазі, може служити еквімольна суміш газів  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , яка знаходиться над ката-

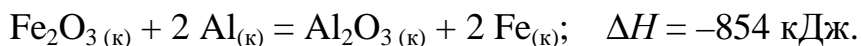
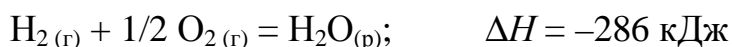
лізатором при 810°C. Це співвідношення між реагентами зберігається скільки завгодно довго. Підвищення температури зсуває рівновагу реакції



ліворуч, охолодження викликає зсув рівноваги праворуч (ці зсуви будуть тим значнішими, чим більше температура буде відрізнятись від 810°C).

Якщо відновити початкову температуру, то система повернеться до вихідного положення. Від дійсної рівноваги слід відрізнити уявну рівновагу, що має назву також *загальмованої рівноваги* або *метастабільного стану*. За суттю цей стан не можна називати рівноважним, оскільки він тільки за однією ознакою тотожний дійсній рівновазі – за незмінністю стану із часом.

Так, можуть скільки завгодно довго (при відсутності збурюючих факторів) існувати так звана вибухова суміш ( $\text{H}_2$  з  $\text{O}_2$ ) і терміт (суміш  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}$ ) за умов, коли кожна з цих пар речовин реакційно здатна. Але достатньо до вибухової суміші внести платинований азбест, а терміт запалити, як починається взаємодія. Відбуваються одnobічні процеси, що супроводжуються великим виділенням теплоти



Поняття про уявну рівновагу, можливо, й не заслуговувало б великої уваги, якби не та обставина, що в оточуючому нас світі такі рівноваги зустрічаються дуже часто. Наприклад, пальні речовини знаходяться у контакті з повітрям і не горять; загартована сталь також знаходиться в стані уявної рівноваги. У той же самий час у природі й техніці є багато систем, стан яких наближається до дійсної рівноваги (насичені розчини, системи пара – рідина під час перегонки та ін.).

#### 8.4. Поняття про ентропію

Стан будь-якої сукупності часток можна охарактеризувати двояко: 1) указати значення властивостей речовини, що безпосередньо вимірюються, таких, наприклад, як її температура чи тиск; це характеристики *макростану* речовини; 2) указати миттєві характеристики кожної частки речовини – її положення в просторі, швидкість і напрямок руху; це характеристики *мікрос-*

тану речовини. Оскільки тіла складаються з величезної кількості частинок, то будь-якому макростану відповідає колосальна кількість різних мікростанів, оскільки при незмінному стані речовини, наприклад, при постійній температурі, положення частинок і швидкість їхнього руху внаслідок постійного переміщення зазнають постійних змін.

Кількість мікростанів, яка відповідає даному макростану речовини, має назву його *термодинамічної ймовірності*,  $\omega$ . Величина  $\omega$  є кількістю різних способів реалізації даного стану речовини.

Німецьким ученим Р. Клаузіусом було введено (1865 р.) поняття про *ентропію* ( $S$ ), термодинамічну характеристику, що пропорційна  $\omega$ . Співвідношення між цими величинами визначається формулою Больцмана

$$S = (R / N_A) \cdot \ln \omega, \quad (8.9)$$

де  $R$  – універсальна газова стала;  $N_A$  – число Авогадро.

Ентропію виміряють у Дж/К, звичайно її відносять до 1 моль речовини, у цьому випадку розмірність буде Дж/(моль·К). На відміну від ентальпії абсолютні значення ентропії можуть бути визначені експериментально. Для оцінки порядку величини  $S$  треба знати, чому дорівнює величина  $\omega$ . Остання є колосальною величиною. Навіть для сукупності з 10 часток  $\omega$  має порядок  $10^4$ . Зазвичай доводиться мати справу з макрокількостями речовини, що містять  $10^{23}$  й більше частинок. У цих випадках відповідно до (8.9) отримують відносно невеликі величини – близько десятків або сотень Дж/(моль·К).

### 8.5. Ентропія – міра невпорядкованості

Для розуміння суті ентропії розглянемо таку модель. Припустимо, що будь-яка тверда речовина, наприклад, кристал CsF, знаходиться при даній температурі й тиску. Іони  $\text{Cs}^+$  і  $\text{F}^-$ , що розташовані у вузлах кристалічних ґраток, здійснюють коливання біля положень рівноваги. Кількість неоднакових положень іонів, що коливаються, буде дорівнювати  $\omega$ . При низькій температурі амплітуда коливань цих частинок зменшиться, скоротиться й значення  $\omega$ . При  $T = 0$  К можна вважати, що іони "вмерзли" у вузли ґраток, тобто варіації стану кристалу неможливі, і тому  $\omega = 1$ . Згідно з

рівнянням (8.9) це означає, що при  $T = 0$   $S = 0$ . Якщо ми уявно здійсимо процес нагрівання речовини, то стане очевидним, що підвищення температури викличе підвищення ентропії.

Очевидно, що для речовин, структура яких не характеризується дальнім порядком (аморфні тіла, тверді розчини),  $S_{T=0} > 0$ . Відмінну від 0 величину  $S^0$  при 0 K мають також кристалічні  $H_2$ , CO,  $N_2O$  й деякі інші речовини, що викликано різними причинами.

З того, що розглянуто, випливає висновок, що ентропія є *мірою неупорядкованості системи*. Вона зростає не тільки з підвищенням температури, але й під час плавлення (чи при возгонці) твердої речовини, під час кипіння рідини, тобто при переході речовини із стану з меншою енергією до стану із більшим запасом енергії.

Зростанням ентропії супроводжуються також процеси розширення газів, розчинення кристалів і хімічні взаємодії, які протікають зі збільшенням об'єму. Навпаки, всі процеси, що пов'язані зі збільшенням упорядкованості (охолодження, твердіння, конденсація, стискання, кристалізація з розчинів, хімічна реакція, що протікає зі зменшенням об'єму), супроводжуються зменшенням ентропії.

Мольне змінення ентропії під час переходу речовини з вихідного стану до кінцевого з урахуванням (8.9) виражається рівнянням

$$\Delta S = S_{кін} - S_{вих} = R \cdot \ln (\omega_{кін} / \omega_{вих}). \quad (8.10)$$

Розглянемо як приклад процес плавлення кристалів. Частинки, що утворюють кристал, розташовані досить визначено у вузлах кристалічних ґраток, а в рідині вони розташовуються менш упорядковано. Це означає, що  $\omega_p > \omega_k$ , тому під час плавлення кристалів відбувається збільшення ентропії на величину

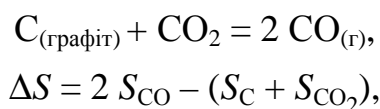
$$S_p - S_k = R \ln (\omega_p / \omega_k), \quad (8.11)$$

тобто під час плавлення змінення ентропії є позитивним. Аналогічно під час випаровування, тобто при переході з рідкого стану до газоподібного  $w_r > w_p$ . Тому під час пароутворення змінення ентропії також є позитивною величиною. Причому, оскільки неупорядкованість газів значно більша в порівнянні з неупорядкованістю рідин, то  $\Delta S_{пар} \gg \Delta S_{пл}$ .

Плавлення й пароутворення є процесами фазових перетворень (до фазових перетворень відносяться також сублімація й поліморфні перетворення). Фазові переходи характеризуються тим, що обидві фази можуть існувати водночас, тобто знаходитися в рівновазі. Це означає, що шляхом дуже малих змін температури і (або) тиску можна викликати зсув рівноваги.

Змінення ентропії в хімічних реакціях, як і під час фазових переходів, розраховують як різницю між ентропією кінцевого й початкового станів системи. При цьому ентропії всіх речовин мають відповідати умовам протікання реакції. Таким чином, розрахунок  $\Delta S$  здійснюється способом, аналогічним до того, який застосовується під час розрахунку  $\Delta H$  за законом Гесса.

При розрахунках  $\Delta S$  слід мати на увазі, що для простих речовин  $S \neq 0$  (на відміну від  $\Delta H_f^0$ ). Наприклад, для процесу



зокрема, при  $T = 1500 \text{ К}$  і  $p = 101 \text{ кПа}$

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 249 - (33 + 292) = 173 \text{ Дж/К}.$$

Частіше за все значення  $S$  розглядають при  $p = 101 \text{ кПа}$  (1 атм). При цьому гази вважають ідеальними, а для розчинених речовин приймають стандартний стан, що відповідає концентрації 1 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Ентропія за цих умов позначається  $S^0$  і має назву *стандартної ентропії* (поруч зі значеннями  $S_{298}^0$  користуються величинами  $S_T^0$ ).

Існують деякі закономірності зміни ентропії:

1. Ускладнення складу молекули приводить до зростання ентропії.
2. Чим більшою є твердість речовини, тим меншою є її ентропія.
3. Ентропія речовини в аморфному стані є більшою, ніж у кристалічному.
4. Подрібнення речовини викликає збільшення ентропії.
5. Ентропія простих речовин і сполук є періодичною властивістю.

## 8.6. Ентропійний та ентальпійний фактори процесу

Якщо змінення ентальпії системи  $\Delta H$  відбиває в основному взаємодію атомів у молекулі, прагнення до об'єднання часток у більш крупні агрегати, то змінення ентропії  $\Delta S$  відбиває протилежну тенденцію – прагнення до безладного розташування частинок, до їхньої дезагрегації.

З одного боку, частинки речовини внаслідок прагнення системи до стану з мінімальною енергією намагаються наблизитися, вступаючи до взаємодії одна з одною, й дати міцні агрегати, які займають мінімальний об'єм, з іншого боку, тепловий рух викликає розкидання часток, поширюючи їх на ймовірно великий об'єм. Кожна з цих протилежних тенденцій, які виражаються величинами  $\Delta H$  і  $\Delta S$ , залежить від природи речовини й умов протікання процесу.

Оскільки  $\Delta H$  вимірюється у кДж/моль, а  $\Delta S$  – у Дж/(моль·К), то для кількісного зіставлення вказаних тенденцій треба виразити фактори, що їх характеризують, в однакових одиницях вимірювання. Для цього проводять множення величини  $\Delta S$  на  $T$ . Обидва співмножники, як відомо, виражають прагнення системи до невпорядкованості. Добуток  $T\Delta S$  (Дж/моль) має назву ентропійного фактора процесу, а  $\Delta H$  – ентальпійного фактора.

У стані рівноваги, коли обидві тенденції однакові, тобто ентальпійний і ентропійний фактори компенсують один одного, справедлива рівність

$$\Delta H = T\Delta S \quad (8.12)$$

Рівняння (8.12) є універсальним. Воно відноситься до рівноваги між киплячою рідиною та її насиченою парою, до рівноваги між кристалами, що плавляться, і рідиною, що твердіє, та до інших видів фазових перетворень. Ця рівність справедлива й для хімічного процесу й відповідає рівновазі між вихідними речовинами та продуктами взаємодії.

### **8.7. Енергія Гіббса як критерій спрямованості процесу**

Для вирішення питання про можливість протікання реакції потрібен кількісний критерій **принципової здійсненності** процесу. За допомогою такого критерію можна визначити, наскільки глибоко йде процес; як впливають на протікання процесу температура, тиск та інші фактори; чи можна заставити реакцію, що вивчається, протікати в зворотному напрямку.

У механіці велике значення має принцип прагнення потенціальної енергії до мінімуму. Тенденція тіла до переміщення зверху униз визначається різницею рівнів у його початковому і кінцевому положеннях незалежно від траєкторії падіння. Рух припиняється, коли гравітаційний потенціал досягає мінімуму. Потенціал, що є рушійною силою хімічних процесів, які протікають при  $p, T = \text{const}$ , прийнято називати *ізобарно-ізотермічним (ізобарним) потенціалом* або *енергією Гіббса ( $G$ )* на честь американського вченого Дж. Гіббса, який (1910 р.) ввів до термодинаміки цю функцію. Зменшення цього потенціалу не залежить від шляху процесу, від його "хімічної траєкторії" і дорівнює максимальній роботі, яку можна отримати за допомогою реакції під час переходу від даного стану до рівноважного

$$\Delta G = A'_{\text{макс}} \quad (8.13)$$

Умовою **принципової здійсненності процесу**, тобто можливості самодовільного протікання його у прямому напрямку є нерівність

$$\Delta G_{p,T} < 0. \quad (8.14)$$

Чим більшою є хімічна спорідненість реагентів, тобто чим більше віддалена сукупність даних речовин від стану рівноваги, тим сильнішим є прагнення до протікання даного процесу, тим більшим буде зменшення  $G$ . Таким чином, критерієм протікання процесу – *мірою хімічної спорідненості* є зменшення  $G$ .

Якщо реакція, що розглядається, є здійсненою в прямому напрямку, то у зворотному напрямку за даних умов вона протікати не може, оскільки у цьому випадку

$$\Delta G_{p,T} > 0. \quad (8.15)$$

Ця нерівність є умовою **принципової неможливості** процесу.

Будь-яка реакція може протікати самодовільно тільки в напрямку, який наближає систему до стану рівноваги. Якщо в системі наступила дійсна хімічна рівновага, то подальше змінення енергії Гіббса відбуватись не буде, тобто

$$\Delta G_{p,T} = 0 \quad (8.16)$$

Подібно до ентальпії  $H$  енергію Гіббса  $G$  визначити неможливо, однак можливо точно вимірити різницю  $\Delta G$  для будь-яких процесів. Для роз-



рахунку значення  $\Delta G$  може застосовуватися метод розрахунку, що є аналогічним до способів обчислення  $\Delta H$  і  $\Delta S$  реакції.

Величина  $\Delta G$  реакції пов'язана із  $\Delta H$  і  $\Delta S$  співвідношенням

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (8.17)$$

Протіканню процесів сприяє сполучення умов

$$\Delta H < 0 \quad \text{і} \quad \Delta S > 0 .$$

При цьому слід мати на увазі, що ентальпійний фактор мало залежить від температури, а ентропійний фактор  $T \cdot \Delta S$  зростає з підвищенням  $T$ .

При незмінності агрегатного стану реагентів рівняння (8.17) є справедливим у досить широкому інтервалі температур: по-перше, у тих випадках, коли неможливо нехтувати зміненням  $\Delta H$  і  $\Delta S$  при зміні  $T$ , слід мати на увазі, що знаки  $d(\Delta H)/dT$  і  $d(\Delta S)/dT$  протилежні; по-друге, перша з цих величин менша за другу в  $\approx T$  разів. Це приводить до того, що зміна  $\Delta H$  і  $\Delta S$  з  $T$  мало відбивається на величині  $\Delta G$ , набагато менше, ніж зміна  $T$ .

Відповідно до (8.17) роль ентропійного фактора є тим значнішою, чим більшим є абсолютне значення  $\Delta S$ . Використовуючи це рівняння, можна визначитися ще з одним важливим положенням.

Раніше вважалось, що мірою хімічної спорідненості є тепловий ефект реакції (*принцип Бертло*). Цей критерій ( $\Delta H$ ) і зручний, оскільки тепловий ефект легко виміряти, і, на перший погляд, правдоподібний. Насправді, чим більше виділиться теплоти під час реакції, тим, здавалось би, активніше речовини вступають до неї, тим міцнішими є продукти, які утворюються, і повніше протікає процес. Дійсно, більшість реакцій, що протікають самодовільно при кімнатній температурі, є екзотермічними. Однак, чим вище температура, тим все частіше зустрічаються самодовільні процеси, що супроводжуються, всупереч принципу Бертло, не виділенням, а поглинанням теплоти. Таким чином, ендотермічні реакції, які протікають самодовільно, і хімічна оборотність багатьох процесів – це факти, які свідчать про те, що у загальному випадку тепловий ефект реакції **не є мірою хімічної спорідненості**.

Підвищення температури перешкоджає силам міжатомного (міжмолекулярного) притягання, що сприяють упорядкуванню системи, і збіль-

шує хаотичний рух, тобто дезагрегацію частинок. Тому при досить низьких температурах переважає тенденція до з'єднання часток, при високих – до розпаду агрегатів. Процеси асоціації молекул і синтезу речовин, як правило, потребують низькотемпературного режиму, а реакції розкладання звичайно протікають при високих температурах.

Оскільки значення другого члену правої частини рівняння (8.17) за інших рівних умов є тим меншим, чим нижча температура, то зрозуміло, що при достатньо низьких температурах ним можна нехтувати, тобто робити висновок про напрямок процесу безпосередньо за його тепловим ефектом. Це означає, що користуватися принципом Бертло незалежно від природи речовин, які реагують, можна тільки при низьких температурах.

Таблиця 8.2

### Напрямок протікання реакцій при різних знаках $DH$ і $DS$

Знак змінення функції			Можливість самодовільного протікання реакції
$DH$	$DS$	$DG$	
–	+	–	Можлива при будь-якій температурі
+	–	+	Неможлива при жодній температурі
–	–	+/-	Можлива при достатньо низьких температурах
+	+	+/-	Можлива при достатньо високих температурах

Для процесів, що відбуваються при високих температурах, другий член може стати настільки значним, що  $\Delta H$  і  $\Delta G$  можуть відрізнятися не тільки за абсолютною величиною, але й за знаком. У цих випадках буде спостерігатися протиріччя принципу Бертло: а) для екзотермічного процесу ( $\Delta H < 0$ ), коли  $T \gg 0$  і  $\Delta S \ll 0$  і тому  $T\Delta S \ll 0$  і  $\Delta G > 0$ ; б) для ендотермічного процесу ( $\Delta H > 0$ ) при  $T \gg 0$  і  $\Delta S \gg 0$ , коли  $\Delta G < 0$ . Так, при достатньо високих температурах усі хімічні сполуки розкладаються, хоча процеси їх-

нього розпаду є ендотермічними. Вже з цього прикладу видно роль ентропійного фактора.

Значення  $\Delta S$ , а тому і  $\Delta G$ , сильно залежать від концентрації речовин, що реагують, тому для характеристики впливу на даний процес і для порівняння різних реакцій треба обирати такі стани, які можуть бути зіставлені (стандартні). Стандартними зазвичай вважають стани реагуючих (нерівноважних) систем, в яких концентрація кожної речовини дорівнює 1 моль/кг<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (або парціальний тиск газу дорівнює 101 кПа), а речовини знаходяться у модифікаціях, стійких за даних умов. Змінення енергії Гіббса для процесів, в яких кожна речовина знаходиться в стандартному стані, прийнято позначати  $\Delta G^0$ .

Використання поняття стандартного стану є досить зручним, оскільки, якщо при цьому й температура є фіксованою, то величина  $\Delta G^0$  відбиває тільки специфіку реагентів. Тому подібно до теплових ефектів та ентропій прийнято наводити в таблицях стандартні змінення енергії Гіббса утворення речовин  $\Delta G_f^0$  (частіше за все  $\Delta G_{298}^0$ ). Маючи значення  $\Delta G_f^0$  і  $S^0$  для речовин, що беруть участь у реакції, можна за допомогою відповідних рівнянь обчислити  $\Delta H^0$  реакції.

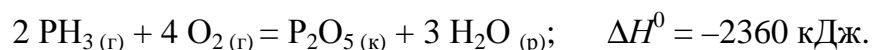
Використання  $\Delta G^0$  дуже корисно, але разом з тим воно приводить до деякого ускладнення. Маючи справу з величинами  $\Delta G^0$ , вже не можна користуватися критеріями (8.14), (8.15), (8.16) для визначення напрямку процесів. Певна річ, нерівності  $\Delta G^0 \ll 0$  і  $\Delta G^0 \gg 0$  свідчать, відповідно, про принципову здійсненність чи нездійсненність процесів, але аналогічні однозначні висновки у відношенні до нерівностей  $\Delta G^0 < 0$  і  $\Delta G^0 > 0$  уже зробити важко, а рівність  $\Delta G^0 = 0$  уже не можна вважати критерієм рівноваги.

## 8.8. Контрольні питання і вправи

8-8-1. Під час сполучення 2.1 г заліза із сіркою виділилося 3,77 кДж. Розрахувати теплоту утворення ферум (II) сульфїду.

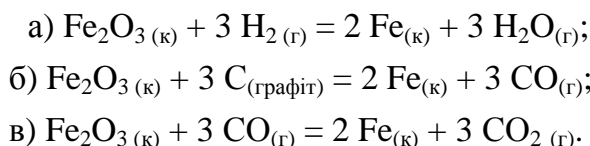
8-8-2. Знайти кількість теплоти, яка виділяється під час вибуху 8,4 л вибухового газу (суміш кисню із воднем), що взятий за нормальних умов.

8-8-3. Визначити стандартну ентальпію ( $\Delta H_{298}^0$ ) утворення  $\text{PH}_3$ , виходячи з рівняння

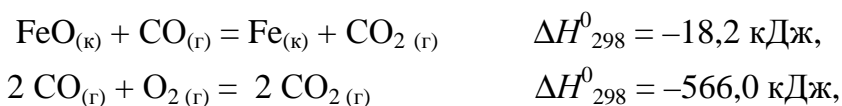


8-8-4. Під час відновлення 12,7 г купрум (II) оксиду вугіллям (з утворенням  $\text{CO}$ ) поглинається 8,24 кДж. Визначити  $\Delta H_{298}^0$  утворення  $\text{SiO}$ .

8-8-5. Порівняти  $\Delta H_{298}^0$  реакції відновлення ферум (III) оксиду різними відновниками при 298 К:



8-8-6. Виходячи з  $\Delta H_{298}^0$  утворення  $\text{H}_2\text{O}(\text{r})$  і таких даних:

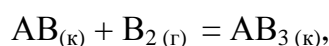


обчислити  $\Delta H_{298}^0$  реакції  $\text{FeO}(\text{к}) + \text{H}_2(\text{r}) = \text{Fe}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}).$

8-8-7. Пояснити, чому процеси розчинення речовин у воді можуть самодовільно протікати не тільки з екзотермічним, але й з ендотермічним ефектом.

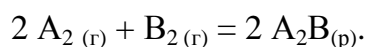
8-8-8. Указати знаки  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  для таких процесів: а) розширення ідеального газу у вакуумі; б) випаровування води при  $100^\circ \text{C}$  і парціальному тиску пари води 101,325 кПа; в) кристалізації переохолодженої води.

8-8-9. Визначити знаки  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$  для реакції



що протікає при 298 К у прямому напрямку. Визначити, чи буде  $\Delta G^0$  зростати із зростанням температури.

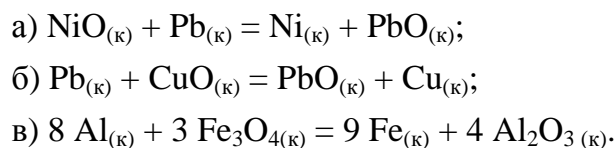
8-8-10. Визначити знак змінення ентропії для реакції



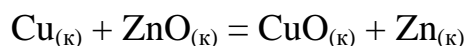
Чи можливо протікання цієї реакції за стандартних умов?

8-8-11. Чому при низьких температурах критерієм, який визначає напрямок самодовільного протікання реакції, може служити знак  $\Delta H$ , а при достатньо високих температурах таким критерієм є знак  $\Delta S$ ?

8-8-12. Розрахувати  $\Delta G_{298}^0$  наведених реакцій і встановити, в якому напрямку вони можуть протікати самодовільно за стандартних умов при  $25^\circ \text{C}$ .

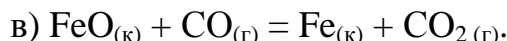
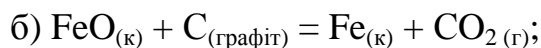
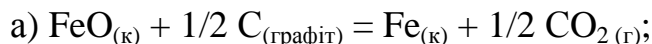


8-8-13. Користуючись довідковими даними, показати, що реакція



є неможливою.

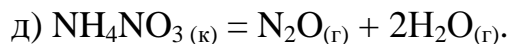
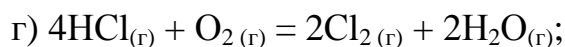
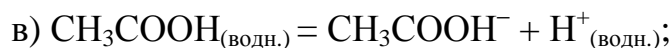
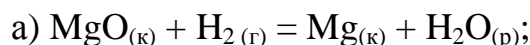
8-8-14. Обчислити значення  $\Delta G_{298}^0$  таких реакцій відновлення ферум (II) оксиду:



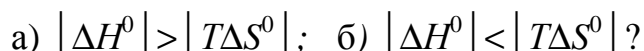
Протікання якої з цих реакцій є найбільш імовірним?

8-8-15. Які з наведених оксидів можуть бути відновлені воднем до вільного металу при 298 К: CaO, PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?

8-8-16. Не виконуючи розрахунків, указати, для яких з наведених процесів змінення ентропії є позитивним



8-8-17. Якщо  $\Delta H^0 < 0$  і  $\Delta S^0 < 0$ , то в якому з наведених випадків реакція може протікати самодовільно:



## 9. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

### 9.1. Предмет хімічної кінетики

Хімічна кінетика розглядає перетворення одних речовин на інші як процес, що протікає в часі за певним механізмом. Вивчення кінетики реакцій становить великий практичний і теоретичний інтерес. Різні реакції здійснюються з різними швидкостями. Деякі з них, як, наприклад, реакції розкладання вибухових речовин, закінчуються у десятитисячні частки секунди; другі тривають хвилинами чи годинами, а треті, наприклад, деякі процеси, що відбуваються в земній корі, розтягуються на десятки, сотні й

тисячі років. До того ж, не тільки між швидкостями різних реакцій існує така велика різниця, але й швидкість будь-якої даної реакції може значно змінюватися в залежності від умов, за яких вона відбувається.

Швидкість, з якою відбувається реакція, відіграє дуже велику роль у виробництві. Так, від швидкості реакцій, які відбуваються в металургійних агрегатах, залежить їхня продуктивність, тобто кількість металу, що виробляється. Тому важливо знати, з якою швидкістю буде здійснюватися та чи інша реакція й як треба змінювати умови для того, щоб реакції протікали з бажаною швидкістю.

Основними завданнями хімічної кінетики є такі:

1. Встановити емпіричний зв'язок між швидкістю хімічної реакції й умовами її проведення (концентрацією реагентів, температурою, фазовим станом, тиском тощо); виявити фактори, що впливають на швидкість процесу. Кінцевим наслідком таких досліджень є кількісні емпіричні залежності між швидкістю процесу й умовами його проведення, математичний опис реакції як процесу, що протікає з часом.

2. Розкрити механізм хімічного процесу, тобто з'ясувати, з яких простих хімічних реакцій складається складний хімічний процес, як ці стадії пов'язані одна з одною, які проміжні продукти беруть участь у процесі.

3. Вивчити елементарні реакції утворення й перетворення активних частинок – радикалів, іонів, іон-радикалів, що беруть участь у багатьох складних реакціях.

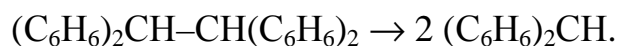
*Радикалом* є така частинка, що має ненасичені валентності. Такими частинками є, наприклад,  $\text{CH}_3^\bullet$ ,  $\text{NH}_2^\bullet$ . За звичайних умов радикали, як правило, не можуть існувати протягом довгого часу, оскільки вони є досить реакційно здатними.

4. Вивчити зв'язок між будовою сполук та їхньою реакційною здатністю на підставі кінетичного дослідження й сучасних знань про будову речовини.

Завданням теоретичної хімічної кінетики є також розрахунок констант швидкості реакцій, виходячи з будови й властивостей вихідних частинок і спираючись на методи квантової хімії та статистичної фізики.

Існуюча велика різноманітність хімічних реакцій навряд чи може мати єдину класифікацію. Розподіл реакцій на групи є можливим з різних точок зору. З кінетичних позицій він буде таким:

1. Прості й складні хімічні реакції. *Проста реакція* складається з однотипних елементарних актів, наприклад,

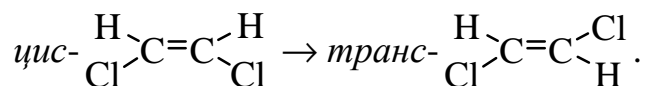


У простій хімічній реакції реагенти безпосередньо перетворюються на продукти **без утворення проміжних сполук**. Для простої реакції, як правило, існує лише один перехідний стан.

*Складна (багатостадійна) реакція* складається з декількох (іноді великої кількості) простих реакцій – елементарних стадій, що пов'язані одна з одною через реагенти або продукти. Часто продукт однієї стадії стає реагентом для інших стадій.

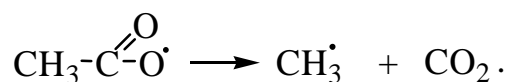
2. З точки зору кількості частинок, які вступають до реакції й утворюються в її результаті, прості реакції поділяють на моно-, бі- й тримолекулярні.

*Мономолекулярна реакція* – це проста реакція, в елементарному акті якої перетворюється одна частинка (молекула, радикал, іон). Реакцію типу один реагент – один продукт називають *ізомеризацією*, наприклад,



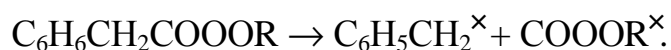
Ізомеризація молекул може відбуватися як складна реакція за участю каталізатора через проміжні радикальні або іонні стадії.

Реакція, в якій одна частинка перетворюється на дві або декілька, має назву *реакції розпаду*, наприклад:



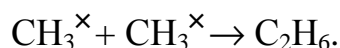
Розпад з розривом одного зв'язку має назву *дисоціації*, наприклад, дисоціація пероксиду за O–O зв'язком:  $\text{ROOR} \rightarrow \text{RO}^\times + \text{RO}^\times$ .

Розпад молекули на декілька частинок (три або більше) часто називають *фрагментацією*, наприклад,



*Бімолекулярна реакція* – це проста реакція, в якій перетворюються дві частинки (молекули, радикали, іони).

Реакція типу  $A + B \rightarrow C$  має назву реакції *приєднання (асоціації)*, якщо обидва реагенти чи, принаймні, один з них – молекула. Якщо  $A$  і  $B$  – атоми, вільні радикали чи іони, то реакція сполучення має назву *рекомбінації* (асоціації) атомів, радикалів чи іонів, наприклад,



Реакція сполучення двох однакових молекул має назву *димеризації*, наприклад,  $2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ .

Сполучення великої кількості молекул до однієї макромолекули має назву *полімеризації*.

Бімолекулярна реакція типу  $A + BC \rightarrow AB + C$  має назву реакції *відриву*, якщо  $B$  – атом чи одноатомний іон, і реакцією *заміщення*, якщо  $A$  – молекула, радикал чи іон, а  $B$  – багатоатомний радикал чи іон.

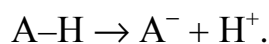
*Тримолекулярна реакція* протікає за участю трьох частинок при їхньому одночасному зіткненні.

3. У залежності від того, як відбувається перерозподіл електронів і хімічних зв'язків у хімічних реакціях, їх можна розділити на окисно-відновні, гомолітичні, гетеролітичні та синхронні.

Як відомо, окисно-відновними називаються реакції, які протікають зі зміною ступенів окиснення атомів речовин, що реагують.

Назву *гомолітичних* мають реакції, в яких розрив хімічного зв'язку супроводжується роз'єднанням пари електронів, що її утворюють, а виникнення нового зв'язку протікає як сполучення двох фрагментів, кожний з яких є носієм одного неспареного електрона. У гомолітичних реакціях завжди беруть участь або утворюються частинки з неспареним електроном: вільні радикали, іон-радикали.

Реакції, в яких розрив існуючих та утворення нових зв'язків відбувається зі збереженням електронної пари, мають назву *гетеролітичних*, наприклад,



*Синхронні (самопогоджувальні) реакції* молекул протікають з одночасним розривом одних і виникненням інших зв'язків без проміжного утворення



радикальних чи іонних станів і здійснюються через циклічний перехідний стан.

4. Хімічні реакції часто здійснюються під впливом того чи іншого фізичного агента (термохімічні, фотохімічні, електрохімічні, механохімічні реакції).

5. Хімічні реакції відрізняються за фазовим станом системи, що реагує. *Гомофазні реакції* протікають в одній фазі; вони поділяються на *газофазні, рідкофазні та твердофазні*. *Гетерофазні реакції* відбуваються на межі розділу двох фаз (газ – рідина, рідина – рідина, газ – тверде тіло, тверде тіло – тверде тіло).

Ефективним засобом вивчення особливостей процесу є кінетичний експеримент. Кінетичний експеримент полягає в тому, що під час проведення реакції тим чи іншим методом аналізують концентрації вихідних речовин і продуктів реакції. Результат такого експерименту має вигляд кінетичних кривих утворення чи витрати відповідних продуктів. Графік, що показує залежність концентрації реагенту чи продукту реакції від часу, має назву *кінетичної кривої*. Звичайно вона будується в координатах концентрація або логарифм концентрації – час. Математичний вираз, що описує зміну концентрації речовини з часом має назву *рівняння кінетичної кривої*.

## 9.2. Закон дії мас

Швидкість простої гомогенної хімічної реакції  $\nu$  дорівнює кількості елементарних хімічних актів, які протікають в одиниці об'єму за одиницю часу. У замкнутій системі при постійному об'ємі й рівномірному розподілі реагентів по всьому об'єму реактора швидкість хімічної реакції прямо пропорційна зміні концентрації реагентів з часом.

Для складних реакцій слід відрізнити швидкість процесу в цілому й швидкість окремих стадій, що його складають; швидкість елементарної стадії може бути і більшою й меншою за швидкість сукупного хімічного перетворення.

Швидкість хімічної реакції має розмірність моль/(л·с) або моль/(см<sup>3</sup>·с), але може бути вираженою також і в інших одиницях.

Якщо реагенти нерівномірно розподілені по об'єму  $V$ , то реакція може протікати в різних точках реактора з різною швидкістю. У таких випадках треба відрізнити дійсну швидкість реакції в даному мікрооб'ємі

$$u(x,y,z) = dC(x,y,z) / dt \quad (9.1.)$$

від середньої швидкості

$$v = V^{-1} \int_0^V \frac{dC}{dt} \cdot$$

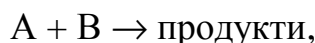
У відкритій системі концентрація речовини змінюється як внаслідок хімічної реакції, так і внаслідок масопереносу (надходження до реактору нової кількості речовини). Тому швидкість реакції в реакторі ідеального змішування в стаціонарному режимі, коли швидкості подавання речовини та її хімічного перетворення є однаковими, становить

$$u = -uV^1(C_0 - C), \quad (9.3)$$

де  $u$  – об'ємна швидкість подавання реагенту;  $C_0$  – концентрація на вході;  $C$  – концентрація на виході з реактора.

У гетерофазній системі, де реакція протікає на поверхні розділу фаз, швидкість хімічного перетворення відносять не до одиниці об'єму, а до одиниці поверхні, на якій відбувається хімічне перетворення.

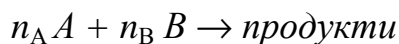
Якщо в елементарному акті простої реакції беруть участь дві частинки



то кількість елементарних актів буде прямо пропорційною кількості зустрічей часток  $A$  і  $B$ , а ця кількість в одиниці об'єму за одиницю часу є прямо пропорційною добутку  $C_A \cdot C_B$ . Тобто для такої бімолекулярної реакції  $u \sim C_A \cdot C_B$ .

**Закон дії мас (ЗДМ):** швидкість простої гомогенної хімічної реакції є прямо пропорційною добутку концентрацій речовин, що реагують.

Для реакції



кінетичне рівняння має вигляд

$$u = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}, \quad (9.4.)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції.

Закон дії мас виконується за певних умов:

1. Хімічна реакція відбувається тільки за рахунок теплового руху молекул. Якщо реакцію викликають світло, електричний струм або проникаюче випромінювання, то закон дії має видозмінюється. Швидкість перетворення залежить не тільки від концентрації речовин що реагують, але й від характеру енергії, яка підводиться.

2. Протікання реакції не порушує рівноважний (Максвелл-Больцманівський) розподіл енергії за ступенями свободи частинок, які реагують. Ця умова виконується в тих випадках, коли швидкість подавання енергії (поступальної, обертальної, коливальної) від частинки до частинки набагато більша за швидкість хімічного перетворення. Порушення цієї умови відбивається на кінетиці реакції.

3. Реагенти рівномірно розподілені по об'єму реактора.

4. Зміна концентрацій реагентів не змінює властивостей середовища та фізичний стан частинок реагентів. Ця умова часто порушується для рідкофазних реакцій за участю іонів і полярних молекул.

Для оборотних хімічних реакцій критерієм стану хімічної рівноваги (і необхідною її умовою) є рівність швидкостей прямої та зворотної реакцій

$$u_{\text{®}} = u_{\text{←}} . \quad (9.5)$$

Розглянемо кінетику оборотних реакцій на прикладі синтезу йодоводню за реакцією  $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} = 2 \text{HI}_{(\text{r})}$ .

Швидкість  $u_{\text{®}}$  прямої реакції у цьому випадку виражається рівнянням

$$u_{\text{®}} = k_{\text{®}} C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2} , \quad (9.6)$$

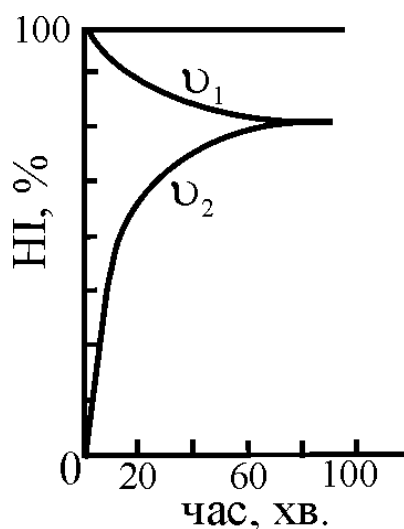
а швидкість зворотної реакції  $u_{\text{←}}$  – рівнянням

$$u_{\text{←}} = k_{\text{←}} C_{\text{HI}}^2 , \quad (9.7)$$

де  $k_{\text{®}}$  і  $k_{\text{←}}$  – відповідні константи швидкостей при даній температурі.

Якщо вихідною є система, що складається з водню та йоду, то швидкість взаємодії між ними (швидкість прямої реакції) у початковий момент визначається вихідними концентраціями цих речовин. Швидкість ця не буде постійною з часом і в міру витрати водню та йоду, під час зменшення їх концентрацій вона буде зменшуватись, як видно з рис. 9.1. Як би не відбувалася зворотна реакція, то крива швидкості прямої реакції  $u_{\text{®}}$  обов'язково досягла б осі абс-

цис, тобто дорівнювала б нулю в момент повної витрати одного з компонентів реакції (чи обох разом).



**Рис. 9.1** Криві утворення  $v_1$  (вгорі) і розпаду  $v_2$  (внизу) йодоводню

Але, якщо є можливість одночасного протікання зворотної реакції, ситуація змінюється. У початковий момент у вихідній системі швидкість зворотної реакції внаслідок відсутності в ній йодоводню дорівнює нулю. Таким чином, крива швидкості  $u_{\leftarrow}$  зворотної реакції проходить через початок координат. У міру протікання прямої реакції й пов'язаного з цим підвищенням концентрації йодоводню швидкість зворотної реакції збільшується з часом, і крива швидкості  $u_{\leftarrow}$  обов'язково повинна десь перетнути криву швидкості прямої реакції  $u_{\rightarrow}$ .

Цей геометричний факт відбиває важливі зміни в ході реакції. В момент часу, що відповідає перетинанню кривих швидкостей прямої й зворотної реакцій, ці швидкості стають однаковими. Таким чином, за цих умов кількість йодоводню, що утворюється, буде дорівнювати тій його кількості, що розпадається на водень та йод. Внаслідок цього концентрації кожної з цих речовин не будуть змінюватися і тому не будуть змінюватися й швидкості прямої й зворотної реакцій, залишаючись рівними між собою.

Рівність лівих частин рівнянь (9.6) і (9.7) потребує того, щоб і праві частини їх також були рівними між собою,

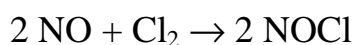
$$k_{\rightarrow} C_{H_2} \cdot C_{I_2} = k_{\leftarrow} C_{HI}^2. \quad (9.8)$$

Перетворюючи цей вираз і позначаючи відношення констант швидкостей як  $K_c$ , отримуємо вираз для *константи рівноваги*

$$K_c = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}}.$$

*Порядок реакції* за даним реагентом (частковий порядок) дорівнює показнику степеня, в якому концентрація реагенту входить до кінетичного рівняння для швидкості реакції.

Наприклад, у реакції, швидкість якої  $u = kC_A^{n_A}$ , порядок реакції за реагентом А дорівнює  $n_A$ . Для простої реакції порядок за даним реагентом дорівнює кількості частинок, яка бере участь в елементарному акті, і співпадає з молекулярністю реакції. Так, для реакції



порядок реакції за  $\text{Cl}_2$  дорівнює 1, а за  $\text{NO}$  – 2.

*Загальний порядок реакції* дорівнює сумі показників степенів концентрацій всіх реагентів, що входять до кінетичного рівняння для швидкості реакції. Для простої реакції загальний порядок – це кількість усіх частинок, що беруть участь в одному елементарному акті. Для наведеної вище реакції він дорівнює трьом.

Порядок реакції має дещо різний зміст для простих і складних реакцій. Порядок простої реакції дорівнює кількості частинок, що беруть участь в елементарному акті, він завжди позитивний і є цілим числом. Якщо складна реакція є низкою послідовних стадій, з яких перша визначає швидкість всього процесу, то порядок сумарної реакції звичайно дорівнює порядку цієї стадії, що визначає швидкість. В загальному випадку порядок складної реакції може бути цілим числом, дробовим, змінним і навіть негативним.

*Константа швидкості реакції*,  $k$  – це коефіцієнт пропорційності між швидкістю хімічної реакції і добутком концентрації речовин, що реагують. Константа швидкості дорівнює швидкості хімічної реакції, коли концентрації усіх реагентів дорівнюють одиниці. Якщо реакція А з В за своїм механізмом є складною (у ній беруть участь активні проміжні продукти, каталізатор тощо), але вона підкоряється ЗДМ, то  $k$  має назву *ефективної константи швидкості реакції*.

Часто реакцію проводять за умов, коли концентрації всіх реагентів, крім одного, беруться в надлишку і в ході досліду практично не змінюються. У цьому випадку

$$u = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} = k_{\text{ефект.}}C_A^{n_A}, \quad (9.10)$$

а коефіцієнт  $k_{\text{ефект.}} = k \cdot C_B^{n_B}$  має назву *ефективної константи* або *константи швидкості реакції*, що спостерігається при  $C_B \gg C_A$ .

Для випадку, коли  $n_A = 1$ , такий коефіцієнт можна вважати коефіцієнтом швидкості реакції псевдопершого порядку. Константа швидкості реакції  $n$ -ого порядку має розмірність  $(\text{час})^{-1}(\text{концентрація})^{-(n-1)}$ . Чисельне значення залежить від одиниць, які обрані для вимірювання часу й концентрації.

Константа швидкості хімічної реакції може бути розрахована: а) за кінетичною кривою реакції; б) за періодом напівперетворення; в) за початковою швидкістю реакції; г) за зміною швидкості реакції з часом.

### 9.3. Закон Арреніуса

Перетворення вихідних частинок на продукти реакції, як правило, пов'язано з подоланням потенціального бар'єра, який має назву *енергії активації* хімічної реакції ( $E$ ). Наявність потенціального бар'єра обумовлена тим, що кожна частинка (молекула, радикал, іон) є енергетично більш чи менш стійким утворенням. Перебудова частинок, що реагують, потребує розриву або послаблення окремих хімічних зв'язків, на що треба витратити енергію. Кількість частинок з енергією, більшою, ніж  $E$ , дорівнює  $e^{-E/RT}$  (закон Больцмана). У хімічному перетворенні беруть участь тільки такі частинки, енергія яких більша за  $E$ , тому константа швидкості реакції  $k \sim e^{-E/RT}$ .

Вперше залежність  $k$  від  $T$  була виведена С. Арреніусом, виходячи з експериментальних даних. Вона має вигляд

$$k = A e^{-E/RT}, \text{ або } \lg k = \lg A - (E/2,3 R) \cdot 1/T. \quad (9.11)$$

До цієї формули входять два параметри: енергія активації й передекспоненційний множник (передекспонента)  $A$ . Енергія активації є тим мінімальним надлишком енергії, який повинна мати частинка (або пара частинок, що реагують) для того, щоб вступити до хімічної реакції.

Експонента  $e^{-E/RT}$  є кількістю активних частинок або активних зіткнень частинок, які приводять до реакції. Передекспоненту  $A$  можна розглядати як константу швидкості, з якою реагують активні частинки. Можна бачити, що

$$k = A \text{ при } E = 0 \text{ і } k \rightarrow A \text{ при } T \rightarrow \infty.$$

Оскільки в хімічних реакціях відбувається розрив одних зв'язків і утворення інших, можна було б уявити, що енергія активації дорівнює енергії розриву хімічного зв'язку. Однак вимірювання енергії активації показує, що вона завжди менша за енергію зв'язків. Для створення можливості протікання реакції немає необхідності повного розриву зв'язків атомів у молекулі – треба тільки їх дещо послабити.

Таке "розхитування" зв'язків відбувається під час утворення нестійкої проміжної сполуки – *активованого комплексу*. Різниця енергії активованого комплексу та середньої енергії вихідних молекул і є енергією активації.

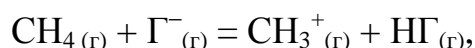
Оскільки енергія активації – це той енергетичний бар'єр, який відокремлює активований комплекс від речовин, що вступають до реакції, очевидно, що різниця енергій активації прямої ( $E_{\text{®}}$ ) і зворотної ( $E_{-}$ ) реакцій дорівнює її тепловому ефекту

$$\Delta H = E_{\text{®}} - E_{-} . \quad (9.12)$$

Якщо  $\Delta H > 0$  (ендотермічний процес), то  $E_{\text{®}} - E_{-} > 0$ , тобто  $E_{\text{®}} > E_{-}$ ; для випадку, коли  $\Delta H < 0$  (екзотермічний процес),  $E_{\text{®}} - E_{-} < 0$ , тобто  $E_{\text{®}} < E_{-}$ .

На рис. 9.2 як приклад наведено схеми протікання реакцій метану з іонами галогенів. На осі ординат відкладено ентальпію системи  $H$ , а на осі абсцис – реакційний шлях, який приблизно відповідає часу, відліченому від моменту, коли частки не взаємодіяли.

Зменшення реакційної здатності під час переходу від  $F^{-}$  до  $Cl^{-}$  обумовлює збільшення енергії активації  $E_{\text{®}}$  в процесі



а зменшення міцності зв'язку у ряду  $H - F$ ,  $H - Cl$ ,  $H - Br$  приводить до переходу від екзотермічних процесів (а) і (б) до ендотермічного процесу (в). Видно також, що значення  $\Delta H$  реакції, яке обумовлено термодинамічними факторами, не залежить від енергії активації, яка визначає кінетику процесу.

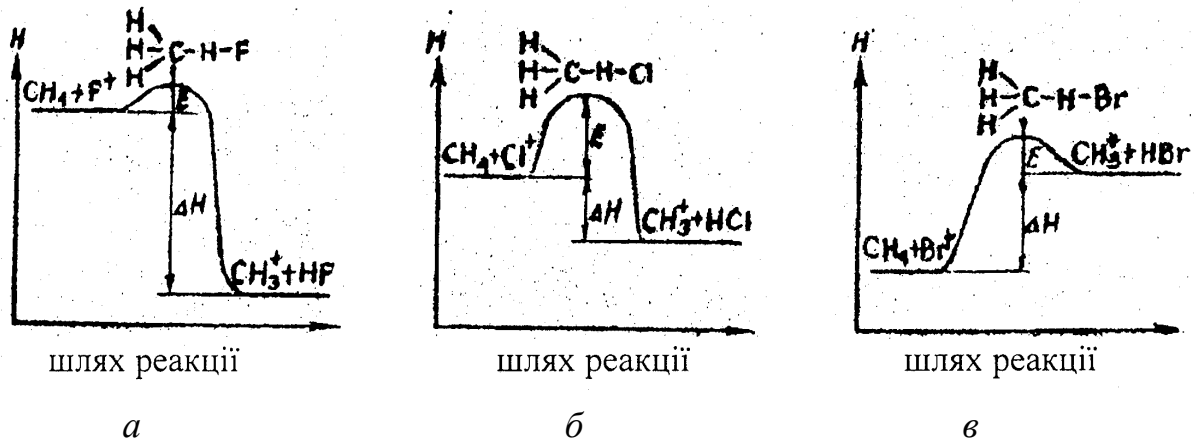


Рис. 9.2. Схема протікання процесів  $\text{CH}_4(\text{r}) + \Gamma^-(\text{r}) \rightarrow \text{CH}_3^+(\text{r}) + \text{H}\Gamma(\text{r})$ ;  
 $\Gamma - \text{F}$  (а);  $\text{Cl}$  (б);  $\text{Br}$  (в).

Залежність швидкості реакції від температури часто виражають через *температурний коефіцієнт*. Температурний коефіцієнт  $\alpha(T)$  показує, у скільки разів збільшується швидкість хімічної реакції під час збільшення температури на 10 К

$$\alpha(T) = \frac{v(T+10)}{v(T)},$$

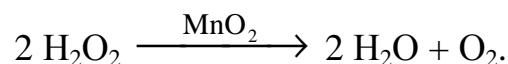
$$E = 1,91 \cdot 10^{-3}(T+5)^2 \lg \alpha(T) \quad \text{кДж/моль},$$

$$\lg \alpha(T) = \frac{10E}{2,3RT(T+10)} \cong 525 \frac{E}{(T+5)^2}.$$

Енергія активації може бути визначена різними способами, зокрема, за температурною залежністю швидкості реакції при постійній концентрації реагентів; за температурною залежністю константи швидкості реакції та ін.

#### 9.4. Каталіз

*Каталізатор* – це речовина, яка змінює швидкість реакції, але сама залишається хімічно незмінною. Наприклад, додавання невеликої кількості манган (IV) оксиду як каталізатора до гідроген пероксиду викликає бурхливе розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$



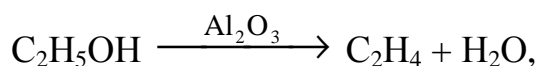


Велике практичне значення каталізаторів обумовлено можливістю швидко, без зайвих витрат енергії отримувати у великих кількостях різноманітні речовини.

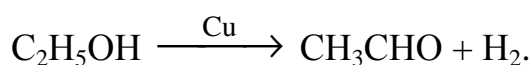
У залежності від того, знаходиться каталізатор у тій самій фазі, що й реагуючі речовини, тобто чи рівномірно він розподілений у реакційному об'ємі, чи утворює самостійну фазу, відрізняють *гомогенний* і *гетерогенний каталіз*. Під час гетерогенного каталізу прискорення процесу звичайно пов'язано з каталітичною дією поверхні каталізатора. Як каталізатори при цьому часто використовують перехідні метали, їхні оксиди та інші сполуки.

У гомогенному каталізі як каталізатори використовують кислоти, основи, солі, перед усім Феруму, Хрому, Мангану, Нікелю та інших перехідних елементів.

Каталізатори відрізняються вибірковістю дії. Так, на алюміній оксиді при 350 – 360<sup>0</sup>С відбувається дегідратація етанолу



а в присутності міді при 200 – 250<sup>0</sup>С – його дегідрування



За відсутності каталізатора обидві реакції протікають паралельно.

Каталізатор не впливає на дійсну рівновагу, тобто не змінює константу рівноваги й рівноважні концентрації. Якщо підвищення температури не тільки прискорює процес, але й зсуває рівновагу, то каталізатор лише змінює час його досягнення; він тим менший, чим активнішим є каталізатор. Активність каталізатора дуже залежить від методики його виготовлення. Чим більш пухкою, нестійкою й великою є його поверхня, тим більшою є його активність.

Дія каталізатора пов'язана з тим, що він вступає до взаємодії з речовинами, що реагують, з утворенням проміжних продуктів, і тим самим спрямовує процес за новим реакційним шляхом. Складні каталітичні процеси протікають за декількома напрямками з утворенням різних продуктів, але в будь-якому випадку повинна виконуватись умова  $DG < 0$ .

Про проміжні продукти зазвичай роблять висновок за непрямими ознаками, безпосередньо зафіксувати їх вдається лише у виняткових випадках.

Дія каталізатора в основному пояснюється тим, що він, змінюючи механізм процесу, знижує енергію активації.

Під час гетерогенного каталізу істотну роль відіграє поглинання поверхнею каталізатора частинок, що реагують. Процес протікає за декількома стадіями. Початковими є дифузія частинок вихідних реагентів до каталізатора й поглинання їх його поверхнею (*активована адсорбція*). Останній процес викликає наближення молекул і підвищення їхньої хімічної активності. При цьому під впливом силового поля атомів поверхні каталізатора змінюється структура електронних оболонок молекул і, як наслідок, знижується активаційний бар'єр – на каталізаторі відбувається реакція. Потім продукти взаємодії залишають каталізатор і, нарешті, за рахунок дифузії переходять до об'єму реакційної посудини. Найбільш повільна з цих стадій визначає швидкість процесу в цілому.

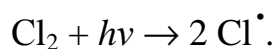
Процес формування проміжних поверхневих сполук відбувається на активних ділянках (*активні центри*) каталізатора. Для активності каталізатора важливими є не тільки наявність активних центрів, але й характер їхнього розташування. Чим більшою є геометрична відповідність між розташуванням атомів у молекулах вихідних речовин, що адсорбуються, і розташуванням активних центрів на поверхні каталізатора, тим активнішим є останній.

### 9.5. Ланцюгові реакції

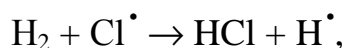
У хімії дуже розповсюджені так звані *ланцюгові реакції*. Ці реакції можуть бути викликані вільними радикалами, за рахунок яких відбувається перетворення неактивних молекул на активні. Теорія ланцюгових реакцій створена науковими працями М. Семенова та Р. Хіншельвуда.

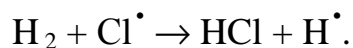
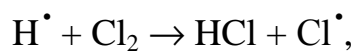
Відрізняють два типи ланцюгових реакцій – з *нерозгалуженими* та з *розгалуженими ланцюгами*.

Прикладом реакцій першого типу є фотохімічний синтез хлороводню. Формування ланцюга починається з утворення радикалів

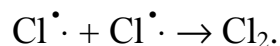


Під час розвитку ланцюга чергуються такі процеси:





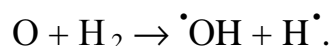
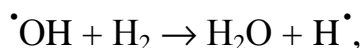
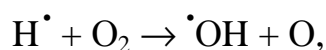
Обрив ланцюга відбувається внаслідок реакції рекомбінації



Узагальнимо цей приклад. Нехай за рахунок джерела енергії (світло, електричний розряд, нагрівання чи радіоактивне випромінювання) утворюються вільні радикали або атоми, які мають ненасичені валентності. Вони взаємодіють з вихідними молекулами, причому в кожній ланці знов утворюється нова активна частка. Шляхом поперемінного повторення одних і тих самих елементарних процесів відбувається поширення реакційного ланцюга. Його довжина може бути дуже великою (у прикладі, що розглядається, на кожний поглинутий квант світла утворюється до 100 000 молекул HCl). Зіткнення двох однакових радикалів за умови, що енергія, яка виділяється при цьому, може бути віддана третьому тілу, призводить до обриву ланцюга. Причиною обриву ланцюга може бути також захват вільних радикалів стінкою реакційної посудини, взаємодія радикала з домішками та ін.

Процеси з розгалуженими ланцюгами відрізняються від розглянутих тим, що в них одинична реакція одного вільного радикала приводить до утворення більш ніж одного нового вільного радикала. Один з них продовжує первісний ланцюг, а інший (інші) – починають новий (нові).

Прикладом цього типу процесів може бути окиснення водню, яке за певних умов протікає таким чином:



Радикали, які утворюються у двох перших реакціях, забезпечують розвиток нерозгалуженого ланцюга, а атом Оксигену, що має дві вільні валентності, у третій реакції утворює два додаткових радикали, які починають розгалуження. Таким чином утворюється велика кількість вільних радикалів. Цим такі реакції відрізняються від процесів першого типу. "Розмноження"

радикалів приводить до лавиноподібної течії процесу, яка може викликати вибух. Однак і в цих процесах відбувається обрив ланцюгів. Лише в тому випадку, коли темп розгалуження випереджає темп обриву, швидкість процесу бурхливо збільшується. Темп розгалуження ланцюга визначається кількістю зустрічей реакційно здатних частинок з молекулами вихідної речовини, тобто він є пропорційним концентрації речовини та об'єму посудини. Швидкість обриву складається з швидкості цього процесу на частинках домішок (вона пропорційна концентрації останніх) і швидкості обриву на стінках посудини (пропорційна поверхні посудини). З цього випливає існування деяких граничних (критичних) умов. Зміна тиску, температури тощо викликає раптовий перехід від повільної течії процесу до вибуху.

## 9.6. Хімічні та фазові рівноваги

Установлення стану хімічної рівноваги в гомогенній газовій реакції докладно було розглянуто раніше (див. 9.3). Тут ми детальніше зупинимося на стані рівноваги в гетерогенних реакціях і фазових перетвореннях.

Якщо в стані рівноваги в газовій реакції одна чи декілька речовин знаходяться в рідкому чи твердому станах і не утворюють розчинів між собою або з іншими реагентами, то їхні концентрації в газовій фазі дорівнюють концентраціям їхньої насиченої пари й є для даної температури постійними величинами. Унаслідок цього вираз константи рівноваги в таких випадках може бути спрощеним.

Так, для реакції термічної дисоціації кальцій карбонату



коли б вона відбувалася як гомогенна реакція в газовій фазі, можна було б написати вираз константи рівноваги у вигляді:

$$K_C = \frac{C_{\text{CaO}} \cdot C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CaCO}_3}}.$$

Оскільки  $C_{\text{CaO}}$  і  $C_{\text{CaCO}_3}$  є для даної температури постійними величинами, то, переносячи їх до лівої частини рівняння й поєднуючи з  $K_C$  до однієї загальної константи, отримуємо

$$K'_C = C_{\text{CO}_2} \quad (9.17)$$

$$K'_C = \frac{K_C \cdot C_{\text{CaCO}_3}}{C_{\text{CaO}}}.$$

Ця рівність показує, що концентрація карбон (IV) оксиду, яка відповідає рівновазі, у цій реакції для кожної даної температури повинна бути постійною величиною, яка не залежить від кількості кальцій карбонату й кальцій оксиду в системі. Ця концентрація має назву *тиску* (або *пружності*) *дисоціації*. Аналогічний (9.17) вираз для константи рівноваги є характерним для всіх реакцій, в яких тільки один з компонентів знаходиться в газоподібному стані. Такими, наприклад, є процеси термічної дисоціації багатьох карбонатів, гідрогенкарбонатів, кристалічних оксидів і сульфідів, які дуже поширені в металургійних процесах. Для всіх цих систем тиск дисоціації залежить тільки від температури і не залежить від кількості кристалічної чи рідкої фази, яка присутня в реакційній системі.

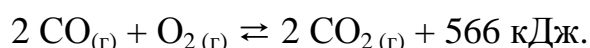
Загальні умови рівноваг фазових перетворень, якщо обмежитися галуззю невеликих тисків, можна висловити в досить простій формі. Під час рівноваги між чистою рідиною та її паром (а також під час рівноваги між твердою речовиною та її паром) швидкості процесів випаровування й конденсації однакові. Тиск пари, що відповідає такому стану, має назву *тиску насиченої пари* при даній температурі. Якщо тиск пари більш високий, то швидкість її конденсації перевищує швидкість випаровування; у процесі конденсації тиск її знижується, поки не досягне величини тиску насиченої пари. Швидкості конденсації та випаровування стають рівними, і досягається стан рівноваги. Якщо ж тиск пари нижчий за тиск насиченої пари, то швидкість випаровування рідини більша за швидкість конденсації пари. При цьому тиск пари зростає і, коли він досягне тиску насиченої пари, швидкість випаровування й конденсації стають рівними, і виникає стан рівноваги. Для даної чистої рідини тиск насиченої пари залежить тільки від температури.

## 9.7. Принцип Ле Шательє

Цей принцип, який інакше має назву *принципу зсуву рівноваги*, у загальному вигляді відбиває вплив зміни зовнішніх умов на положення рівноваги. Розглянемо його лише стосовно хімічних систем. Принцип Ле Шательє можна сформулювати таким чином: *якщо на систему, що знаходиться у*

*стані рівноваги, вплинути ззовні і тим змінити умови, що визначають стан рівноваги, то в системі посилиться то з напрямків процесу, протікання якого послаблює вплив цієї дії, внаслідок чого положення рівноваги зсувається в тому ж напрямку.*

Розглянемо вплив зміни двох найважливіших факторів, що визначають положення рівноваги, – температури й тиску. Для прикладу візьмемо поширену в металургії систему, яка складається з карбон (II) оксиду, кисню та карбон (IV) оксиду, і знаходиться в рівновазі



Розглянемо спочатку, як буде зсуватися рівновага в цій системі під час підвищення температури. Реакція утворення карбон (IV) оксиду супроводжується виділенням теплоти (екзотермічна реакція); під час зворотної реакції теплота поглинається (ендотермічна реакція). Підвищення температури рівноважної системи можна здійснити, лише підводячи до системи теплоту ззовні. Такий вплив викличе посилення того з напрямків реакції, який супроводжується поглинанням теплоти, тобто процесу перетворення карбон (IV) оксиду на карбон (II) оксид, а це послабить вплив зовнішньої дії. Зниження температури, навпаки, зсуває рівновагу в бік утворення карбон (IV) оксиду. Підвищення температури завжди сприяє накопиченню тих речовин, які утворюються у даній реакції з поглинанням теплоти, тобто посилюється ендотермічний напрямок процесу, зниження температури діє в протилежному напрямку. Чим більшим тепловим ефектом супроводжується даний процес, тим сильніше зсувається рівновага зі зміною температури. У тих процесах, в яких тепловий ефект є малим, зсув рівноваги під час зміни температури є незначним.

Вплив тиску визначається зміною об'єму, яка відбувається в ході реакції. Для газових реакцій зміну об'єму можна приблизно визначити, якщо взяти до уваги, що об'єм 1 моль різних газів за однакових температури й тиску є однаковим (закон Авогадро). Для реакції, що розглядається, можна прийняти, що з двох об'ємів карбон (II) оксиду і одного об'єму кисню утворюється два об'єми карбон (IV) оксиду, тобто протікання реакції в прямому напрямку супроводжується зменшенням об'єму в півтора рази. При зворотній реакції об'єм у стільки ж разів збільшується.

Підвищення тиску при постійній температурі та постійній кількості речовин, що реагують, може відбутися тільки під час стискання системи, тобто при зменшенні об'єму. Такий вплив викличе посилення в системі того з напрямків процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, тобто у даному випадку процесу утворення карбон (IV) оксиду, і це послабить вплив зовнішньої дії. Підвищення тиску сприяє утворенню речовин, які за даних умов займають менший об'єм, тобто посилює той з напрямків процесу, який супроводжується зменшенням об'єму; зниження тиску діє в протилежному напрямку. Чутливість стану рівноваги до зміни тиску є тим більшою, чим більшою зміною об'єму супроводжується даний процес. Значні зміни об'єму можуть відбуватися тільки в реакціях за участю газів, тобто коли хоча б один з компонентів знаходиться в газоподібному стані.

Такі значні зміни кількості газоподібних речовин відбуваються, наприклад, під час виплавки чавуну, тому доменна піч, у якій відбувається цей процес, має специфічну конфігурацію (рис. 9.3).

У процесах, які протікають у конденсованих фазах, тобто коли жоден з компонентів не є газом, і тому значних змін об'єму відбуватися не може, зміна тиску не викликає значних зсувів рівноваги.

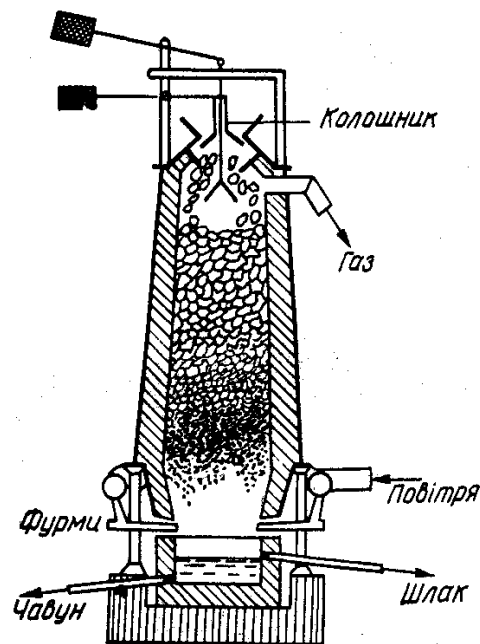


Рис. 9.3. Типовий профіль доменної печі

## 9.8. Правило фаз

Правило фаз є одним з найбільш загальних законів, який відноситься до гетерогенних рівноваг (фазових і хімічних) і широко використовується в теорії металургійних процесів, металознавстві, фізичній хімії силікатів та в інших наукових дисциплінах для опису властивостей складних систем.

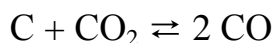
Під час розглядання рівноваг між фазами і, зокрема, для застосування правила фаз, велику роль відіграє кількість незалежних складових частин системи, тобто *кількість незалежних компонентів*. При розгляданні суто фазових рівноваг, тобто коли в системі не відбуваються хімічні реакції, поняття незалежного компонента співпадає з поняттям компонента. Але для хімічної системи, тобто для системи, в якій протікають хімічні реакції, ці поняття не співпадають.

Під час взаємодії за рівнянням



у стані рівноваги знаходяться три компоненти – CO, O<sub>2</sub> й CO<sub>2</sub>, але з них тільки будь-які два компоненти є незалежними, оскільки відносні кількості кожної з цих трьох речовин під час рівноваги взаємно пов'язані. Якщо задано концентрації будь-яких двох з цих речовин, то цим визначається і концентрація третьої речовини, тобто вона не є незалежною.

Так само в реакції



є три компоненти, а незалежних – тільки два, оскільки наявність (і вміст) будь-якої із цих складових частин визначається двома іншими.

Лід, рідка вода й водяна пара можуть існувати сумісно тільки при температурі +0,0100<sup>0</sup>C і тиску 610,5 Па (див. рис. 9.4). При щонайменшій зміні температури чи тиску в рівновазі може залишитися не більше двох фаз, тобто відбудеться перетворення води на лід чи пару, або конденсація пари чи плавлення льоду. Таким чином, у даному випадку не можна змінювати температуру чи тиск, не викликавши тим самим зміну кількості фаз системи. Для рівноваги між двома фазами, наприклад, між рідкою водою й водяною парою (без льоду) є більше можливостей, ніж для сумісного існування трьох фаз – води, льоду й пари. Рідка вода й пара можуть знаходитися в рівновазі



при різних температурах і тисках. Однак при рівновазі кожному тиску відповідає певна температура і кожній температурі – суворо визначений тиск.

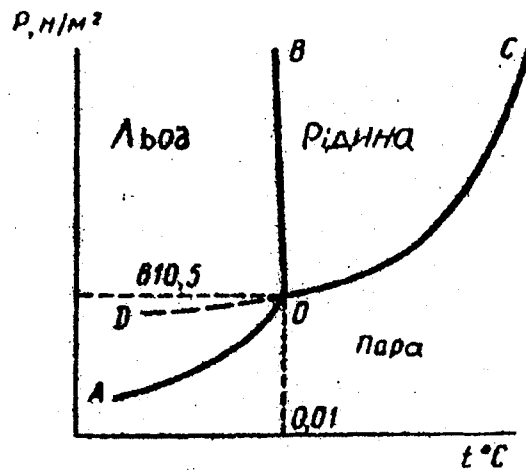


Рис.9.4. Діаграма стану води

Таким чином, не змінюючи кількості фаз системи, можна в певних межах довільно змінювати температуру чи тиск, і тим самим визначається необхідна зміна іншого параметра. Зміна одного з параметрів без відповідної зміни іншого приведе до зникнення однієї з фаз.

Кількість умов (температура, тиск, концентрація), які можна довільно змінювати в певних межах, не змінюючи цим кількості чи виду фаз системи, має назву *кількості ступенів свободи*. Для системи лід – вода – пара кількість ступенів свободи дорівнює нулю; для системи вода – пара існує один ступінь свободи.

Кількість ступенів свободи характеризує так звану *варіантність системи*. Системи, що мають один ступінь свободи, мають назву *моноваріантних*, або *одноваріантних*. У таких системах можна довільно змінювати в деяких межах одну з умов, що визначає стан системи, не викликаючи цим зміну кількості чи виду фаз системи. Але кожному даному значенню будь-якого з цих факторів під час рівноваги між даними фазами відповідають суворо визначені значення інших параметрів.

Системи з двома ступенями свободи мають назву *біваріантних*, або *двоваріантних*. У таких системах можна довільно змінювати в певних межах дві з указаних вище умов.

Правилом фаз встановлюється, що в рівноважній системі кількість фаз  $\Phi$ , кількість ступенів свободи  $C$  і кількість незалежних компонентів  $K$  пов'язані простим співвідношенням

$$C + \Phi = K + 2, \quad (9.18)$$

звідки

$$C = K - \Phi + 2, \quad (9.19)$$

тобто кількість ступенів свободи дорівнює кількості незалежних компонентів за винятком кількості фаз плюс два.

Правило фаз є справедливим для будь-яких гетерогенних рівноваг (хімічних реакцій у гетерогенних системах і суто фазових рівноваг).

### 9.9. Контрольні питання і вправи

9-9-1. Знайти значення константи швидкості реакції  $A + B \rightarrow AB$ , якщо при концентраціях речовин  $A$  і  $B$ , що складають відповідно 0,5 і 0,1 моль/л, швидкість реакції дорівнює 0,005 моль/(л·хв.).

9-9-2. Визначити, у скільки разів змінюється швидкість реакції  $2A + B \rightarrow A_2B$ , якщо концентрацію речовини  $A$  збільшити в 2 рази, а концентрацію речовини  $B$  зменшити в 2 рази?

9-9-3. Через деякий час після початку реакції  $3A + B \rightarrow 2C + D$  концентрації речовин складали:  $C_A = 3$  моль/л;  $C_B = 1$  моль/л;  $C_C = 0,8$  моль/л. Визначити вихідні концентрації речовин  $A$  й  $B$ .

9-9-4. У системі  $CO + Cl_2 = COCl_2$  концентрацію  $CO$  збільшили з 0,3 до 1,2 моль/л, а концентрацію хлору – з 0,2 до 0,6 моль/л. У скільки разів зросла швидкість прямої реакції?

9-9-5. Реакція між речовинами  $A$  й  $B$  виражається рівнянням  $A + 2B \rightarrow C$ . Початкові концентрації складають:  $C_{A_0} = 0,3$  моль/л,  $C_{B_0} = 0,5$  моль/л. Константа швидкості реакції дорівнює 0,4. Знайти початкову швидкість реакції та швидкість реакції після деякого часу, коли концентрація речовини  $A$  зменшилась на 0,1 моль/л.

9-9-6. Як зміниться швидкість реакції  $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$ , якщо а) збільшити тиск в системі в 3 рази; б) зменшити об'єм системи в 3 рази; в) підвищити концентрацію  $NO$  в 3 рази?

9-9-7. Дві реакції протікають при 25°C з однаковою швидкістю. Температурний коефіцієнт швидкості першої реакції дорівнює 2,0, другої – 2,5. Знайти відношення швидкостей цих реакцій при 95°C.

9-9-8. Знайти, чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при збільшенні температури на 30° швидкість реакції зростає у 15,6 разів.

9-9-9. При 150°C деяка реакція закінчується за 16 хв. Зважаючи на те, що температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5, розрахувати, через який час закінчиться ця реакція, якщо її проводити: а) при 200°C; б) при 80°C.

9-9-10. Пояснити, чи залежить тепловий ефект реакції від її енергії активації.

9-9-11. Реакція  $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$  протікає у замкнутій посудині при постійній температурі; вихідні речовини взяті в еквівалентних кількостях. До моменту встановлення рівноваги залишається 50% початкової кількості CO. Визначити тиск рівноважної газової суміші, якщо початковий тиск дорівнював 100 кПа (750 мм рт.ст.).

9-9-12. У замкнутій посудині встановилася рівновага

$\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ; константа рівноваги дорівнює одиниці. Визначити: а) скільки відсотків  $\text{CO}_2$  піддається перетворенню на CO при даній температурі, якщо змішати 1 моль  $\text{CO}_2$  і 5 моль  $\text{H}_2$ ; б) в яких об'ємних співвідношеннях були змішані  $\text{CO}_2$  й  $\text{H}_2$ , якщо на момент встановлення рівноваги до реакції вступило 90% первісної кількості водню?

9-9-13. Константа рівноваги реакції  $\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$  при деякій температурі дорівнює 0,5. Знайти рівноважні концентрації CO й  $\text{CO}_2$ , якщо початкові концентрації цих речовин склали:  $C_{\text{o(CO)}} = 0,05$  моль/л,  $C_{\text{o(CO}_2)} = 0,01$  моль/л.

9-9-14 Константа рівноваги реакції  $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \rightleftharpoons \text{C}_{(г)} + \text{D}_{(г)}$  дорівнює одиниці. Скільки відсотків речовини А піддається перетворенню, якщо змішати 3 моль речовини А й 5 моль речовини В?

9-9-15. Система  $\text{C}_{(графіт)} + \text{CO}_{2(г)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(г)}$ ;  $\Delta H^0 = 175,2$  кДж знаходиться в стані рівноваги. Указати: а) як зміниться вміст CO у рівноважній суміші з підвищенням температури при незмінному тиску; зі збільшенням загального тиску при незмінній температурі; б) чи зміниться константа

рівноваги при підвищенні загального тиску й незмінній температурі; при збільшенні температури; при введенні каталізатора.

9-9-16. Указати, якими змінами концентрацій речовин, що реагують, можна зсунути праворуч рівновагу реакції  $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(\text{графіт})} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ .

9-9-17. У якому напрямку зсунеться рівновага реакції

$\text{A}_{2(g)} + \text{B}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{AB}_{(g)}$ , якщо тиск збільшити в 2 рази й одночасно на 10 градусів підвищити температуру? Температурні коефіцієнти швидкості прямої й зворотної реакцій дорівнюють відповідно 2 й 3. Яким буде знак  $\Delta H^0$  цієї реакції?

## 10. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

### 10.1. Характеристика дисперсних систем.

#### Загальні властивості розчинів

Швидкість хімічних взаємодій, окрім всього, зростає при збільшенні кількості зіткнень частинок, які реагують. Тому, якщо необхідно збільшити швидкість процесу, треба створити максимально можливий контакт для речовин, що реагують.

Подрібнення або розпил твердих чи рідких речовин має назву *диспергування*. Таким шляхом отримують речовини, які мають велику реакційну здатність. Внаслідок диспергування утворюється фізико-хімічна система, яка складається з подрібнених частинок (фаза, що диспергується), що розподілені у деякому середовищі (*дисперсійне середовище*). За ступенем подрібненості дисперсні системи поділяють на три великі групи:

- *грубодисперсні системи* з розмірами частинок, не меншими за  $10^{-7}$  м (суспензії, емульсії, дими, тумани, полікристалічні тіла);
- *колоїдні системи* з розмірами частинок від  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  м;
- *істинні розчини* з розмірами частинок до  $10^{-10}$  м (атоми та окремі молекули, іони).

У колоїдних системах поверхня розділу, яка припадає на одиницю об'єму дисперсної фази (питома поверхня), досягає максимального розвитку. Основні властивості цих систем визначаються молекулярною взаємодією

частинок, що є причиною їхньої нестійкості – здатності до агрегації], внаслідок чого виникає осад (*процес коагуляції*), або утворюється гель – тверда (драглеподібна) коагуляційна структура.

Граничне подрібнення речовин (до окремих атомів чи невеликих молекул) відбувається під час приготування розчинів. У цьому випадку між частинками речовини та частинками середовища відсутня поверхня розділу, тому такі системи є істинними розчинами.

*Розчини* – це термодинамічно стійкі гомогенні системи змінного складу, які мають два чи більшу кількість компонентів.

Процес утворення розчину є проміжним між хімічною взаємодією та процесом утворення механічної суміші. Склад розчинів може змінюватися в широкому інтервалі концентрацій, температур або тисків. Через відсутність у розчинів постійного складу та внаслідок неможливості застосування до них законів стехіометрії, розчини наближаються до механічних сумішей. З хімічними сполуками їх поєднує однорідність, а також наявність об'ємних та енергетичних ефектів, які супроводжують процес розчинення багатьох речовин.

Розчини складаються з розчинника та речовин, що розчинюються. Звичайно розчинником вважається та речовина, агрегатний стан якої не змінюється під час приготування розчину. Поряд з температурою й тиском основним параметром стану розчину є *концентрація* – кількість речовини, яка міститься в одиниці маси чи об'єму розчину.

Через зміну структури компонентів під час переходу з індивідуального стану до розчину, а також унаслідок взаємодій, які при цьому відбуваються, змінюються властивості системи. Якщо процес розчинення протікає з поглинанням теплоти ( $\Delta H > 0$ ), то відповідно до рівняння Гіббса (див. 8.7) ентропія системи буде зростати, тобто  $\Delta S > 0$ . Якщо ж розчинення є процесом екзотермічним ( $\Delta H < 0$ ), то можливі два варіанти:  $\Delta S > 0$  та  $\Delta S < 0$ . Перший варіант імовірніший, але часто зустрічається й другий, оскільки в силу специфічності взаємодії в розчині чим більшим є  $\Delta H$ , тим більшою повинна бути впорядкованість розчину.

При розчиненні завжди відбувається взаємодія розчиненої речовини з розчинником, яка має назву *сольватації*. Теплоту або ентропію розчинення можна розглядати як відповідні суми фазового переходу та сольватації.

Під час внесення речовини процес розчинення йде самодовільно ( $\Delta G < 0$ ), і розчин залишається *ненасиченим*. Коли ж  $\Delta G = 0$ , система опиняється в стані істинної рівноваги, і розчин стає *насиченим*. У такій системі невизначено довго можуть існувати без будь-яких змін розчин та надлишок речовини, що розчинюється. Можна отримати також *пересичений* розчин, тобто такий, концентрація якого вища за концентрацію насиченого розчину. Пересичений розчин є такою системою, яка знаходиться в уявній рівновазі ( $\Delta G > 0$ ).

Розчинність даної речовини дорівнює її концентрації в насиченому розчині. Для різних речовин вона коливається в значних межах. Абсолютно нерозчинних речовин немає, однак розчинність багатьох речовин дуже мала.

Якщо до системи, яка складається з двох рідин, що не змішуються, ввести речовину, яка розчиняється у цих двох рідинах, то вона розподілиться між ними таким чином, що при сталій температурі й тиску відношення її концентрацій у цих розчинниках  $c_1$  і  $c_2$  залишатиметься незмінним (незалежно від загальної кількості речовини), тобто

$$c_1 / c_2 = K_{\text{розн.}} \quad (10.1)$$

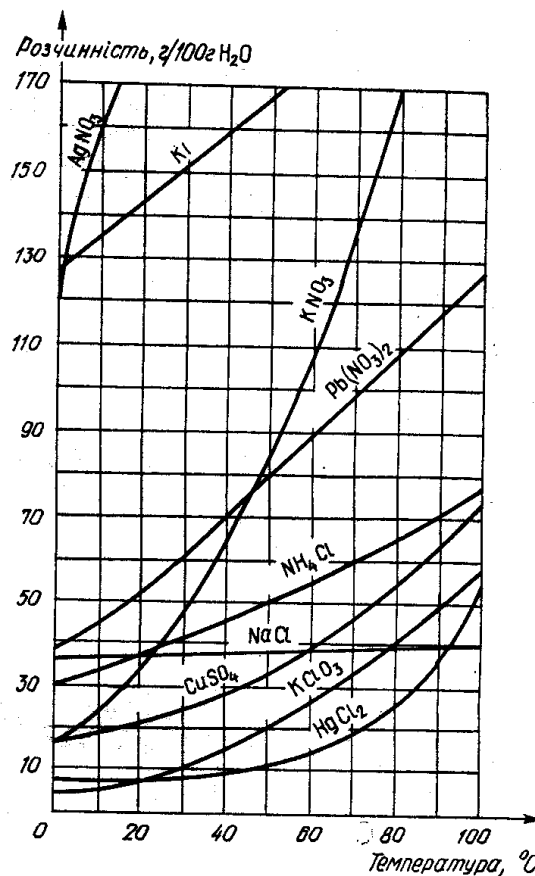
Константа рівноваги  $K_p$  у даному випадку має назву *коефіцієнта розподілу*, а рівняння (10.1) є формулою *закону розподілу*. На цьому законі базується процес екстракції, який дуже розповсюджений у промисловості. Так, наприклад, розподіл між рідким металом і шлаком численних компонентів, які беруть участь у процесі виплавки, підкоряється саме цьому закону.

Розчинність речовин визначається трьома факторами: природою речовини, її агрегатним станом, зовнішніми умовами (температура, тиск). Складність взаємодії частинок у розчині не дозволяє теоретично завбачити й розрахувати розчинність великої кількості речовин у різних розчинниках. Тим не менш, численні залежності, які спостерігаються, можна пояснити.

Відомо, що сили, які діють між ковалентними молекулами, звичайно не є специфічними й для мало полярних молекул вони малі. Тому різні рідини, які мають ковалентний зв'язок у молекулах, необмежено розчиняються одна в одній. За цієї ж причини й молекулярні кристали дуже добре розчиняються у таких рідинах. Звідси стає зрозумілою справедливість стародавнього правила: “подібне розчиняється у подібному”.

Оскільки розчинність характеризує істинну рівновагу, для визначення впливу температури й тиску на розчинність слід користуватися принципом Ле Шательє. Розчинення газів майже завжди супроводжується виділенням теплоти, тому, відповідно до принципу Ле Шательє, підвищення температури знижує розчинність газів. Підвищення тиску сприяє збільшенню їх розчинності.

Зміна розчинності твердих речовин у рідинах під час зміни температури визначається знаком і величиною теплового ефекту процесу розчинення. Температурну залежність розчинності твердих речовин графічно подають у вигляді кривих розчинності (рис. 10.1).



**Рис. 10.1** Криві розчинності деяких речовин

Розчинність  $Pb(NO_3)_2$ ,  $KClO_3$  при нагріванні збільшується в декілька разів. Такі зміни розчинності у відповідності до принципу Ле Шательє характерні для речовин, які розчинюються з поглинанням теплоти.

Розглянемо тепер закономірності, які характеризують тиск пари над розчинами, а також наслідки, які випливають з цих закономірностей.

Відомо, що над рідиною утворюється пара. Ендотермічний процес випаровування є оборотним: одночасно з ним протікає екзотермічний процес конденсації. За певних умов встановлюється рівновага. Рівноважний стан системи рідина-пара при даній температурі характеризується тиском насиченої пари. Якщо до рівноважної системи введено нелетучу речовину, то під час утворення розчину концентрація розчинника зменшується, його мольна частка  $N_1$  стає меншою за 1. Це викликає порушення рівноваги рідина-пара, й у відповідності до принципу Ле Шательє починає протікати процес, який послаблює вплив зовнішньої дії, тобто відбувається конденсація розчинника. Це означає зниження тиску пари над розчином у порівнянні з тиском над чистим розчинником.

Зниження тиску над розчином буде тим значнішим, чим більше речовини опинилось у розчині, оскільки тиск насиченої пари розчинника над розчином є пропорційним мольній частці розчинника

$$p_1 = k_1 N_1 \quad (10.2)$$

Французький учений Ф. Рауль (1886 р.) встановив, що відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином є пропорційним концентрації розчиненої речовини (перший закон Рауля).

У прямій залежності від тиску насиченої пари розчину нелетучої речовини знаходиться *температура кипіння* розчину. Температурою кипіння рідини є та температура, при якій тиск її пари дорівнює зовнішньому тиску. Зниження тиску пари розчинника внаслідок розчинення у ньому речовини означає необхідність підвищення температури розчину для встановлення порушеної рівноваги рідина-пара. Тоді тиск насиченої пари буде досягати первісного значення. Таким чином, *температура кипіння розчину є вищою за температуру кипіння чистого розчинника*.

Зі зниженням тиску пари над розчином пов'язане також зниження температури його твердіння в порівнянні з розчинником. *Температура твердіння* – це температура, при якій тиск пари над рідиною дорівнює тискові пари над твердою фазою.

Оскільки зниження тиску пари пропорційне концентрації розчиненої речовини, то підвищення температури кипіння та зниження температури твердіння розчинів пропорційні їхнім концентраціям



$$\Delta T_{\text{кип.}} = E m \quad (10.3)$$

$$\Delta T_{\text{тв.}} = K m \quad (10.4)$$

Коефіцієнти пропорційності мають назву відповідно *ебуліоскопічної* ( $E$ ) та *криоскопічної* ( $K$ ) констант.

Оскільки  $\Delta T_{\text{кип.}}$  та  $\Delta T_{\text{тв.}}$  змінюються пропорційно  $m$  – кількості речовини в 1 кг розчинника, то ці характеристики розчину залежать тільки від кількості частинок розчиненої речовини й не залежать від її природи.

## 10.2. Склад розчинів

Відповідно до рекомендації ІЮПАК *концентрацією* розчиненої речовини в розчині називають відношення її кількості або маси до об'єму розчину. Концентрацію звичайно виражають у моль/л або г/л. Концентрація є відношенням величин, що не є однотипними. Ті ж значення, що є відношенням однотипних величин, наприклад, відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, і тому формально не мають розмірності, мають назву *часток*. Таким чином, склад розчину може бути переданий як концентрацією, так і часткою розчиненої речовини.

*Масова частка розчиненої речовини* (позначення  $w$ ) – це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину.

Наприклад, у 100 г води розчинено 15,6 г калій нітрату; масова частка калій нітрату в цьому розчині дорівнює

$$w_{\text{KNO}_3} = 15,6 \text{ (г)} / 15,6 \text{ (г)} + 100 \text{ (г)} = 0,135, \text{ або } 13,5\% \text{ (мас.)}.$$

*Об'ємна частка* розчиненої речовини (позначення  $v$ ) – це відношення об'єму розчиненої речовини до об'єму розчину.

Наприклад, об'ємна частка спирту у 120 мл розчину, що виготовлений розведенням водою 24,5 мл спирту, дорівнює

$$v = 24,5 \text{ (мл)} / 120 \text{ (мл)} = 0,204, \text{ або } 20,4\% \text{ (об.)}$$

Між густиною розчину та його складом існує взаємозв'язок, який може бути виражений або в графічній, або в табличній формі (табл. 10.1). Тому склад розчину можна встановити, якщо виміряти його густину. Густину рідкого розчину вимірюють за допомогою ареометра, що виконаний у вигляді поплавця з поділами, які відповідають певним значенням густини. За

глибиною занурення ареометра до розчину знаходять значення густини, а з таблиці – склад розчину.

Таблиця 10.1

**Густина (г/мл) водних розчинів деяких речовин при 20°C**

ω,%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	NaOH	KOH	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
5	1,032	1,026	1,023	1,054	1,044	0,977
10	1,066	1,054	1,047	1,109	1,090	0,958
15	1,102	1,084	1,073	1,164	1,138	0,940
20	1,139	1,115	1,098	1,219	1,186	0,923
25	1,178	1,147	1,124	1,274	1,236	0,907
30	1,219	1,180	1,149	1,328	1,288	0,892
35	1,260	1,214	1,174	1,380	1,341	-
40	1,303	1,246	1,198	1,430	1,396	-
45	1,348	1,278	-	1,478	1,452	-
50	1,395	1,310	-	1,525	1,511	-
55	1,445	1,339	-	-	-	-
60	1,498	1,367	-	-	-	-
65	1,553	1,391	-	-	-	-
70	1,611	1,413	-	-	-	-
75	1,669	1,434	-	-	-	-
80	1,727	1,452	-	-	-	-
85	1,779	1,469	-	-	-	-
90	1,814	1,483	-	-	-	-
95	1,834	1,493	-	-	-	-

Склад розчину може бути вираженим за допомогою його *молярності* або *нормальності*, досить поширених у практиці методів позначення концентрації.

*Молярність* розчину – це величина, що чисельно дорівнює молярній концентрації розчиненої речовини. *Молярна концентрація*  $C_M$  визначається кількістю речовини, яка знаходиться в одиниці об'єму розчину

$$C_M = n / V_{(p)} \quad (10.5)$$

Одиниця молярної концентрації моль/м<sup>3</sup>; у хімічній практиці частіше використовують розмірність моль/л.

Молярність розчину записують числовим значенням молярної концентрації розчиненої речовини, що виражена в моль/л, і поряд з ним літерою *M* або словом "молярний". Наприклад, 1 *M*, або одномолярний розчин; 0,1 *M*, або децимолярний розчин; 0,01 *M*, або сантимольярний розчин; 0,001 *M*, або мілімолярний розчин.

*Нормальність* розчину – це величина, що чисельно дорівнює нормальній (еквівалентній) концентрації розчиненої речовини. *Нормальна концентрація*  $C_N$  визначається кількістю еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в 1 л розчину

$$C_N = n_E / V_{(p)} \quad (10.6)$$

Нормальність розчину позначається символами *N* чи  $C_N$ . Наприклад, запис 1*N* КОН означає однонормальний розчин КОН; 0,1*n*. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – децинормальний розчин сульфатної кислоти.

**Досить важливим є те, що рівні об'єми різних розчинів, які однакові за нормальністю, містять рівну кількість еквівалентів розчиненої речовини**

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 . \quad (10.7)$$

Використовуючи це положення, можна проводити розрахунки за законом еквівалентів (див. 2.5), якщо відомі концентрації та об'єми розчинів.

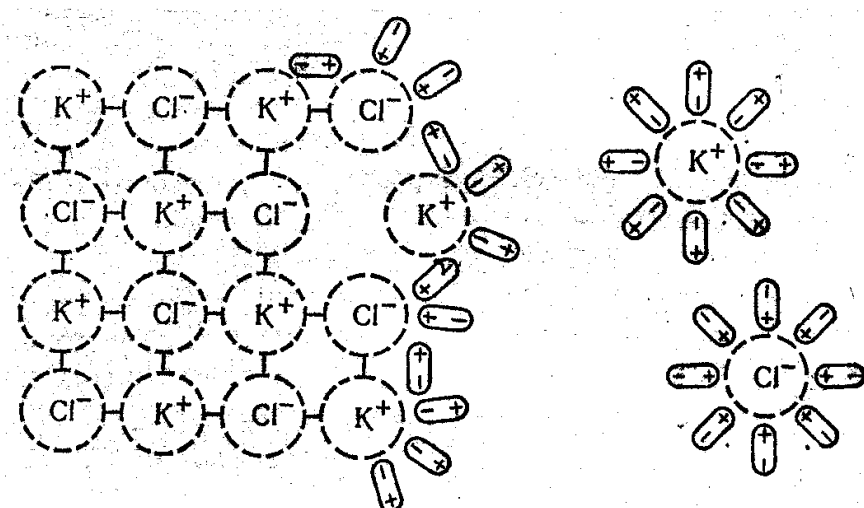
### 10.3. Властивості розчинів електролітів

Речовини та системи, у яких електропровідність здійснюється завдяки руху макрочастинок – позитивних та негативних іонів, мають назву *електролітів*. У цьому полягає принципова відміна електролітів – провідників другого роду, від металів, які є провідниками першого роду, у яких електропровідність здійснюється електронами.

До електролітів належать такі речовини, як солі, гідроксиди, кислоти, а також оксиди, які під час розплавлення або при розчиненні у воді чи інших полярних рідинах здатні дисоціювати (розпадатися) на іони –

негативні та позитивні частинки (рис. 10.2), завдяки руху яких саме й здійснюється електропровідність.

Теорія, яка описує поведінку електролітів, була розроблена С. Арреніусом (1887 р.). Відповідно до цієї теорії, яка має назву теорії електролітичної дисоціації, електроліти в момент розчинення (або розплавлення) розпадаються на іони. Цей процес має назву *електролітичної дисоціації* (або іонізації).



**Рис.10.2** Схема електролітичної дисоціації

Розпад речовини на іони при плавленні пояснюється тепловим розривом зв'язків у структурі іонних речовин. У розчинах, зокрема, у водних розчинах, розпад речовини відбувається внаслідок послаблення міцності зв'язків, оскільки сили електричної взаємодії послабляються майже у 81 раз (при 20°C),  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$ , і ця величина входить до виразу закону Кулона

$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

де  $F$  – сила взаємодії електричних зарядів  $q_1$  і  $q_2$ , а  $r$  – відстань між ними,  $\epsilon$  – діелектрична проникність середовища взаємодії.

Для кількісної характеристики співвідношення дисоційованих та недисоційованих молекул електроліту за даних умов користуються поняттям ступеня електролітичної дисоціації. *Ступінь електролітичної*

дисоціації  $\alpha$  дорівнює відношенню кількості молекул, що розпалися на іони, до загальної кількості молекул електроліту, яка знаходиться у розчині.

За ступенем дисоціації в не дуже розведених розчинах електроліти поділяються на *сильні, слабкі та середньої сили*. Сильними прийнято вважати ті електроліти, для котрих  $\alpha > 30\%$ , слабкими, якщо  $\alpha < 3\%$  та середньої сили, якщо  $3\% < \alpha < 30\%$ , причому всі значення  $\alpha$  відносяться до 0,1н.розчинів.

До сильних електролітів у водних розчинах належать майже всі солі, багато неорганічних кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  та ін.), гідроксиди лужних та лужноземельних металів. Електролітами середньої сили є деякі органічні та неорганічні кислоти (оксалатна  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , мурашина  $\text{HCOOH}$ , сульфїтна  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , фосфатна  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та ін.). До слабких електролітів належать такі кислоти, як  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , гідроксиди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  та ін.

Дисоціація є оборотним процесом. Тому для дисоціації речовин на іони справедливі загальні закони рівноваги. Так, для процесу



константа рівноваги має назву *константи іонізації* та має вигляд

$$K_u = \frac{[\text{K}^+]^n [\text{A}^-]^m}{[\text{K}_n\text{A}_m]}.$$

Це рівняння є справедливим лише для розведених розчинів слабких електролітів. Воно може застосовуватися для різних типів іонних рівноваг.

Молекули кислот дисоціюють у воді на гідроген-іони та аніони кислотного залишку. Максимальна кількість іонів Гідрогену, яка утворюється з однієї молекули кислоти, визначає її основність. Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, послідовно відщеплюючи один іон Гідрогену за іншим, і кожна стадія іонізації характеризується певною константою іонізації. Перший іон Гідрогену відривається від молекули легше, наступні – все важче, оскільки зростає негативний заряд кислотного залишку. Здатність багатоосновних кислот дисоціювати ступінчасто пояснює їхню схильність до утворення кислих солей.

Гідроксиди багатозарядних катіонів також дисоціюють ступінчасто. Вони здатні внаслідок цього утворювати основні солі. Гідроксиди багатьох металів у водних розчинах можуть дисоціювати за кислотним та основним

типом. Сполуки, які в залежності від умов виявляють як кислотні, так і основні властивості, мають назву *амфолітів* (амфотерних електролітів).

Солі при електролітичній дисоціації утворюють катіони металів та аніони кислотних залишків. Солі бувають середні (нейтральні), кислі та основні.

Слід зауважити, що вода, хоча й дуже малою мірою, але теж дисоціює на іони  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ .

Отже, вода є типовим амфолітом, тобто вона може рівною мірою діяти як кислота й як гідроксид.

Установлено, що константа іонізації води дорівнює

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Виходячи зі значення константи, вода є дуже слабким електролітом. Оскільки її ступінь дисоціації є дуже малим, то зневажливо малою є концентрація молекул, які розпалися, у порівнянні з концентрацією недисоційованих молекул, тому останню можна вважати сталою й такою, що дорівнює 55,56 моль/л (кількість  $\text{H}_2\text{O}$  в 1 л води).

Підставляючи це значення до виразу константи дисоціації  $\text{H}_2\text{O}$  для  $25^\circ\text{C}$ , отримуємо

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14} \quad (10.11)$$

Добуток концентрацій гідроген-іонів та гідроксид-іонів, який є сталою величиною при даній температурі, має назву *іонного добутку води*. Збільшення концентрації гідроген-іонів викликає відповідне зменшення концентрації гідроксид-іонів і навпаки (кисотно-лужний баланс).

Рівновага між іонами  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  існує не тільки у воді, але й в усіх водних розчинах. Тому співвідношення (10.11) може характеризувати кислотність й основність різних середовищ. Оскільки  $K_{\text{H}_2\text{O}} \neq 0$ , то не може бути водного розчину, в якому концентрація  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  дорівнювала б нулю. Тому в будь-якому водному середовищі завжди присутні сумісно іони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ .

Для нейтрального середовища  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  моль/л. У кислому середовищі  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  і  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ , у лужному середовищі навпаки,  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  і  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ .

Для оцінки характеру середовища зручно користуватися водневим показником рН. Він дорівнює десятковому логарифму концентрації гідроген-іонів, який береться зі зворотним знаком,

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (10.12)$$

Орієнтовне визначити рН можна за допомогою спеціальних реактивів-індикаторів, забарвлення яких змінюється в залежності від концентрації відповідних іонів (див. табл. 10.2).

Дуже розведені розчини кислот або лугів з постійним значенням рН не можна добути шляхом розведення розчинів сильних кислот чи гідроксидів, оскільки незначні кількості  $\text{CO}_2$  з повітря або лугів зі скла посуду або забруднень у дистильованій воді можуть помітно змінити рН таких розчинів.

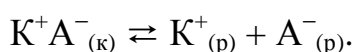
Таблиця 10.2

### Властивості деяких індикаторів

Індикатор	Інтервал переходу рН	Забарвлення	
		У кислому середовищі	У лужному середовищі
Метилловий оранжевий	0 – 3	Червоне	Жовте
Лакмус	5 – 8	Червоне	Синє
Фенолфталеїн	8,3 – 10,0	Безбарвне	Червоне
Індигокармін	12 – 14	Блакитне	Жовте

У лабораторній практиці часто потрібно мати розчин з досить певним і постійним значенням рН. Такі розчини готують змішуванням розчинів слабких кислот або слабких основ з їхніми солями (*буферні розчини*).

У системі, яка складається з кристалів малорозчинної речовини та її іонів у насиченому розчині, також встановлюється рівновага



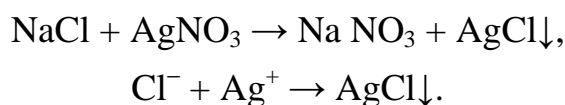
При цьому за одиницю часу до розчину переходить стільки ж іонів, скільки їх знову повертається до твердої фази. Константа рівноваги для даної системи буде дорівнювати

$$K_p = [\text{K}^+][\text{A}^-] \quad (10.13)$$

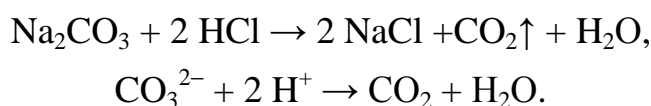
Отже, в насиченому розчині малорозчинного електроліту добуток концентрацій його іонів у степенях стехіометричних коефіцієнтів при даній температурі є сталою величиною. Вона має назву *добутку розчинності*.

У розчинах електролітів реакції обміну між іонами протікають звичайно з великою швидкістю. Практично необоротно й до кінця ці реакції відбуваються у тих випадках, коли утворюються малорозчинні речовини (осади), гази або сполуки, що мало дисоціюють.

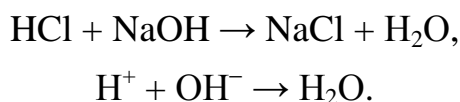
Наприклад, реакція між солями NaCl та AgNO<sub>3</sub> буде необоротною, тому що під час її проходження утворюється малорозчинна речовина



Також необоротною буде взаємодія між Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> та HCl, оскільки при цьому утворюється газ, який вилучається з реакційного середовища,



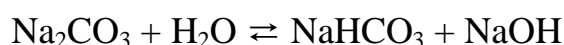
Під час проходження реакції нейтралізації між HCl і NaOH утворюється слабкий електроліт – вода



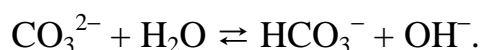
*Гідроліз* – це обмінна реакція речовин з водою. Гідролізу можуть піддаватися хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводні, білки, ефіри, жири та ін. Серед неорганічних сполук частіше за все відбувається гідроліз солей, тобто обмінна взаємодія іонів солі з молекулами води, внаслідок якої зсувається рівновага електролітичної дисоціації води.

Процес гідролізу має ступінчастий та оборотний характер. Відрізняють три типи дії води на сіль:

а) гідроліз за аніоном (якщо сіль утворена катіоном сильної основи та аніоном слабкої кислоти). Наприклад, таким є гідроліз солі Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



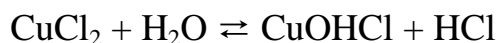
або



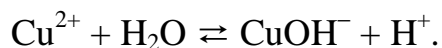
Концентрація гідроген-іонів буде меншою, ніж OH<sup>-</sup> а тому pH > 7;



б) гідроліз за катіоном (якщо сіль утворена катіоном слабкої основи та аніоном сильної кислоти). Наприклад,



або



У цьому випадку більшою буде концентрація гідроген-іонів, і середовище стане кислим ( $\text{pH} < 7$ );

в) гідроліз за катіоном та аніоном (якщо сіль утворена катіоном слабкої основи та аніоном слабкої кислоти). Може мати місце один з трьох випадків. Середовище може бути кислим, лужним або нейтральним. У залежності від співвідношення констант іонізації кислот та основ, які утворюються внаслідок гідролізу, розчини солей останнього типу можуть мати слабо кислу або слабо лужну реакцію.

#### 10.4. Контрольні питання і вправи

- 10-4-1. Що таке диспергування? Які типи дисперсних систем Вам відомі?
- 10-4-2. Дайте дефініцію розчину. Які складові частини має розчин?
- 10-4-3. Які існують методи позначення концентрації розчину?
- 10-4-4. Від яких факторів залежить розчинність різних речовин?
- 10-4-5. Як впливає наявність розчиненої речовини на зміну температури кипіння або твердіння розчину?
- 10-4-6. Дайте дефініцію електролітичної дисоціації. Які речовини мають назву електролітів?
- 10-4-7. Яка величина кількісно характеризує процес електролітичної дисоціації?
- 10-4-8. Наявністю яких іонів у розчинах визначається кислотно-лужний баланс? Якою величиною він характеризується?
- 10-4-9. Які умови повинні виконуватися для повного проходження реакції обміну в розчинах електролітів?
- 10-4-10. Який процес має назву гідролізу? Які типи гідролізу Вам відомі? Які речовини піддаються гідролізу?
- 10-4-11. Яку масу натрій гідроксиду містять 200 г його 10%-го розчину?

10-4-12. У  $500 \text{ см}^3$  води розчинили  $0,2$  моль КОН. Визначте молярну концентрацію калій гідроксиду.

10-4-13. Обчисліть  $pH$   $0,1 \text{ M}$  розчину ацетатної кислоти ( $\alpha = 0,042$ ).

10-4-14. Насичений розчин барій хромату містить  $1,5 \cdot 10^{-6}$  моль солі в  $1 \text{ дм}^3$  розчину при  $18^\circ\text{C}$ . Знайдіть добуток розчинності барій хромату.

10-4-15. Складіть молекулярні та іонні рівняння реакцій взаємодії між: а) барій нітратом та натрій сульфатом; б) натрій карбонатом та сульфатною кислотою; в) купрум (II) сульфатом та калій гідроксидом.

## 11. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

### 11.1 Характеристика комплексних сполук

Комплексні сполуки належать до найбільшого й найрізноманітнішого класу неорганічних речовин, який має важливе значення в багатьох галузях. Зокрема, вони широко застосовуються при проведенні аналізів для встановлення хімічного складу металургійної сировини, металевих сплавів, шлаків, які утворюються під час проходження плавки.

Склад і будову комплексних сполук неможливо зрозуміти з позицій звичайних уявлень про валентність. Для пояснення їхньої будови та властивостей було розроблено *координаційну теорію* (Вернер, 1893 р.), в основі якої – положення стереохімії та теорії електролітичної дисоціації. Було зроблено припущення про те, що більшість елементів, крім звичайної, або головної, валентності здатні виявляти ще й додаткову – *побічну*, або *координаційну*. Саме за рахунок неї й відбувається утворення сполук вищого порядку. Найбільш стійкі з них дістали назву *комплексних*.

Головним у теорії є визнання центричної будови координаційних сполук. При насиченні елементом головної та побічної валентності утворюється *координаційна сфера*, або *комплекс* – стає угруповання атомів, що виникло внаслідок розміщення в просторі навколо центрального атома (*комплексоутворювача*) інших атомів, іонів чи молекул (*лігандів*), й яке у хімічних реакціях поводить ся індивідуально. Щоб підкреслити монолітність комплексів, їх формули записують у квадратних дужках, а заряд позначають

відповідною цифрою зі знаком плюс або мінус угорі біля правої дужки. Заряд комплексу визначають алгебричною сумою зарядів його складових частин. При цьому ступінь окиснення центрального атома приймають за заряд іона. Для лігандів – нейтральних молекул – заряд прирівнюють до нуля, а для аніонних лігандів беруть такий же заряд, як і у відповідного аніона. Комплекс матиме характер катіона або аніона, якщо сумарний заряд координованих груп не дорівнює заряду центрального іона. У цьому разі координаційна сполука має *зовнішню сферу*, або позасферні іони.

Комплекси можуть існувати в розчині, кристалі, а інколи й у газовому стані. Для характеристики просторового розміщення атомів, іонів і молекул у кристалічних ґратках і в комплексних сполуках застосовують поняття координаційного числа (КЧ).

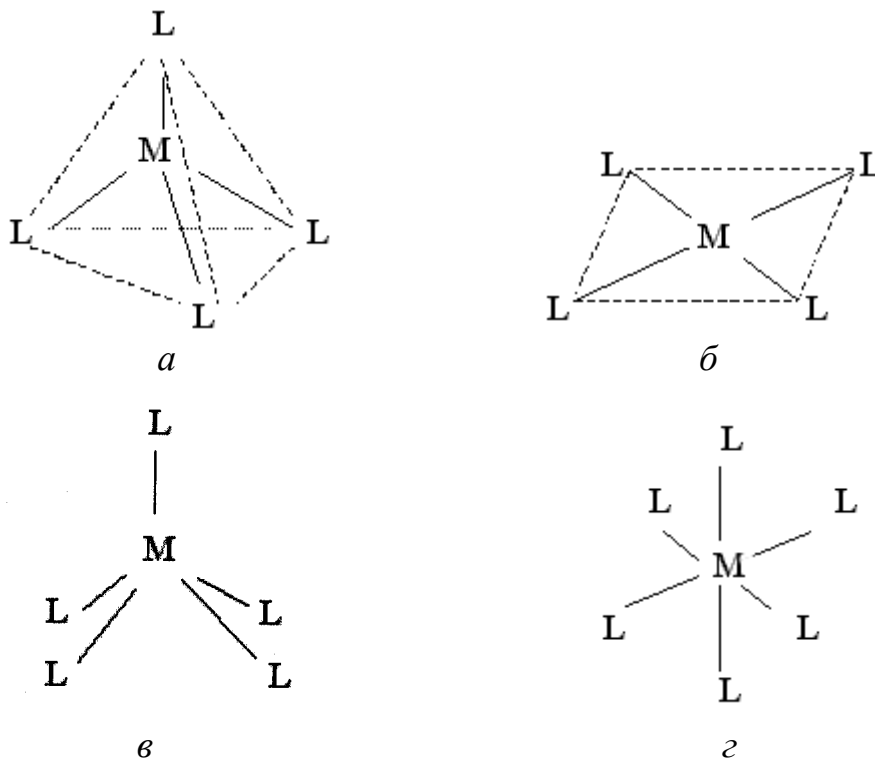
*Координаційне число* в кристалохімії – це кількість атомів, іонів або молекул, найближчих сусідів даного атома, іона чи молекули у кристалічній ґратці. У комплексній сполуці – це кількість лігандів, безпосередньо зв'язаних з центральним атомом. КЧ звичайно є більшим, ніж ступінь окиснення центрального атома, і може змінюватись від 2 до 12. КЧ здебільшого величина змінна й залежить від природи, ступеня окиснення та розмірів центрального атома, природи лігандів, кратності зв'язку, стеричного ефекту, температури, а при утворенні комплексів у розчині – від концентрації та природи розчинника. На КЧ можуть впливати також позасферні іони.

КЧ, як правило, дорівнює подвійному значенню ступеня окиснення центрального атома, але є й винятки з цього правила (табл. 11.1).

Досить поширеними є сполуки з  $KЧ = 4$ , в яких розміщення чотирьох лігандів навколо центрального атома реалізується двома геометричними конфігураціями – тетраедром та плоским квадратом (рис. 11.1 *a, б*). У численних сполуках з  $KЧ = 6$  усі шість лігандів розміщуються у вершинах октаедра, в центрі якого перебуває комплексоутворювач (рис. 11.1 *г*). У деяких комплексах  $KЧ = 6$  реалізується у вигляді тригональної призми чи тетрагональної дипіраміди (рис. 11.1 *д, е*). Для сполук з  $KЧ = 2$  можливі лінійна та кутова структури. Найбільш характерною для сполук з  $KЧ = 3$  є конфігурація трикутника та тригональної піраміди.

## Координаційні числа деяких іонів

Іон-комплексоутворювач	КЧ
$\text{Ag}^+$	2
$\text{Cu}^+$	2
$\text{Cu}^{2+}$	4
$\text{Cr}^{3+}$	6
$\text{Hg}^{2+}$	4
$\text{Fe}^{2+}$	6
$\text{Co}^{2+}$	6
$\text{Ni}^{2+}$	6
$\text{Al}^{3+}$	6
$\text{Au}^{3+}$	6
$\text{W}^{6+}$	8



**Рис. 11.1.** Найхарактерніші форми розміщення лігандів: а) тетраедрична; б) квадратно-площинна; в) тетрагонально-пірамідальна; г) октаедрична; М – комплексоутворювач; L – ліганди

Лігандами можуть бути нейтральні молекули ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ), одноатомні аніони ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) та складні кислотні залишки ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ).

Кількість місць, які займає кожний ліганд у координаційній сфері, називають *координаційною ємністю* цього ліганду або *дентатністю*. Більшість лігандів у координаційній сполуці займають одне місце і називаються *монодентатними*. Але можливі випадки, коли ліганди мають кілька функціональних груп і завдяки цьому можуть з'єднуватись з центральним атомом через два або більше атомів. Такі ліганди займають навколо комплексоутворювача два, три або більше місць і називаються *бі-*, *три-* та *полідентатними*.

З лігандами різної ємності центральний атом утворює комплекси різного виду. Наприклад, для Феруму (+3) існують сполуки  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , у яких ціанід-іони займають по одному координаційному місцю, а оксалат-іони – по два.

Згідно з розглянутими правилами *комплексними*, або *координаційними*, називають сполуки, кристалічні ґратки яких складаються з поліатомних угруповань (*комплексів*), здатних існувати самостійно. Реакції, в результаті яких одержують комплекси, називають *реакціями комплексоутворення*.

Роль центрів координації найчастіше виконують катіони *d*-металів, інколи аніони або нейтральні атоми. Здатність до комплексоутворення найліпше виявляють метали VIII В, I В та II В груп. Комплексоутворювальна спроможність елементів однієї й тієї ж підгрупи зростає зі зменшенням активності металу та збільшенням його ступеня окиснення.

## 11.2. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках

Формування уявлень про природу комплексних сполук пов'язане з розвитком загальної теорії хімічного зв'язку. В основу досліджень Косселя й Магнуса (1916 – 1922 рр.) були покладені електростатичні уявлення, а застосування ідеї про парно електронний зв'язок розробив Сиджвік (1923 р.). Головні валентності Вернера були інтерпретовані як іонні зв'язки, а побічні – як ковалентні. Відзначено, що лігандами обов'язково мають бути атоми або молекули з неподіленими парами електронів.

Згідно з *електростатичною моделлю* (Ван Аркель і Де Бур, 1928 р.; Геррік, 1930 р.), взаємодія частинок – недеформованих сфер з певним зарядом і радіусом – при утворенні комплексу відбувається за законом Кулона. Іон-комплексоутворювач притягує до себе як іони протилежного знаку, так і полярні молекули. Стійкість комплексу визначає рівновага між силами притягання лігандів до ядра та силами відштовхування між лігандами. При значному збільшенні числа лігандів сили відштовхування між ними настільки зростають, що комплекс втрачає стабільність. Ця модель дала змогу оцінити стійкість комплексів, визначити залежність КЧ від заряду центрального іона та просторове розміщення лігандів низки комплексів.

Електростатична модель може пояснити існування комплексів з неполярними лігандами та комплексоутворювачем з нульовим ступенем окиснення; підвищену стійкість комплексів *d*-металів 5-го та 6-го періодів; причину плоскої, а не тетраедричної будови деяких комплексів з КЧ = 4; особливості реакційної здатності комплексів, їхні магнітні та оптичні властивості.

Згодом було розроблено три квантово-механічні підходи: метод ВЗ, *теорію кристалічного поля* (ТКП) і метод МО ЛКАО (див. 5.1; 5.2). Останній метод є найбільш універсальним й охоплює всі випадки взаємодій.

Метод ВЗ виходить з того, що під час утворення комплексів виникає *донорно-акцепторна взаємодія* за рахунок неподілених електронних пар лігандів, які надходять у спільне користування ліганду й центрального іона, займаючи вільні орбіталі комплексоутворювача. Мірою міцності зв'язку є ступінь перекивання орбіталей. Орбіталі центрального атома, що беруть участь в утворенні зв'язку, зазнають гібридизації. Тип гібридизації та структура комплексу здебільшого визначаються електронною конфігурацією комплексоутворювача.

ТКП розглядає комплекс як стійку багатоатомну систему, що складається з центрального іона-комплексоутворювача та нерухомих точкових зарядів або точкових диполів, що його оточують. Вона вивчає електронний стан тільки центрального позитивного іона. Під час комплексоутворення за участю катіонів *d*-металів у координаційній сфері змінюється енергетичний стан валентних *d*-або *f*-електронів катіона в

електричному (кристалічному) полі, що створюють ліганди. Основний ефект впливу лігандів на стан центрального іона полягає в розщепленні його *термів* – сукупності станів з однаковими значеннями повного орбітального моменту та повного спіну.

Метод МО враховує, що електрони перебувають у полі, яке створюють ліганди та центральний атом. Комплекс розглядають як єдину квантово-механічну систему, складові якої втратили свою індивідуальність. Електрони характеризуються новими порівняно з окремо взятими атомами хвильовими функціями, тобто займають не атомні, а молекулярні орбіталі. Щоб визначити, які комбінації АО можуть утворювати МО, їхню енергію, а також те, як вони заповнюються електронами, найчастіше вдаються до спрощеного обчислення – лінійної комбінації атомних орбіталей. При цьому допускають, що МО формуються за участю валентних АО. Більшість же електронних орбіталей, які є в комплексі, вважають локалізованими поблизу ядер атомів і непричетними до утворення МО. Для побудови МО використовують АО комплексоутворювача та лігандів, які задовольняють певні вимоги.

### 11.3. Властивості комплексних сполук

За належністю до певного класу хімічних сполук розрізняють *комплексні кислоти* (наприклад,  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ), *комплексні основи* (наприклад,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ), *комплексні солі* (наприклад,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). За природою лігандів відрізняють *аквакомплекси* (лігандами є молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ), *амінокомплекси* (лігандами є молекули  $\text{NH}_3$ ), *ацидокомплекси* (лігандами є кислотні залишки), *гідроксокомплекси* (лігандами є групи  $\text{OH}^-$ ). Між цими типами є перехідні ряди, які містять комплекси з різними лігандами.

За характером сумарного електростатичного заряду розрізняють комплекси трьох типів: *катионні* (наприклад,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ ), *аніонні* (наприклад,  $\text{K}_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ) та *нейтральні* (наприклад,  $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]^0$ ).

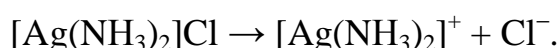
Якщо брати до уваги природу центрального атома та характер його зв'язку з лігандами, то за цим принципом комплексні сполуки поділяють на *моноядерні сполуки* з позитивним ступенем окиснення центрального атома; *поліядерні сполуки*, які містять два або кілька центральних атомів того

самого або різних елементів з позитивним ступенем окиснення; *сполуки з негативним ступенем окиснення центрального атома*; *хелатні та внутрішньокомплексні сполуки* та ін.

Координація лігандів центральним атомом, яка визначає форму комплексу, залежить від багатьох факторів і, в першу чергу, від електронної структури комплексоутворювача, розмірів і взаємовпливу лігандів, ефекту упаковки кристалів.

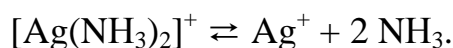
Комплекси можуть утворюватись при взаємодії розчиненої речовини з розчинником, при сполученні різних іонів, іонів і молекул або кількох молекул у розчині або у газовій фазі. Комплексоутворення супроводжується різноманітними змінами властивостей вихідних речовин. Ознаками утворення комплексів є зміна забарвлення, зменшення дисоціації та гідролізу, зміна кислотно-основних функцій, зміна розчинності, розширення валентних можливостей елементів, стабілізація малостійких або нехарактерних ступенів окиснення центральних атомів.

Реакції комплексоутворення, як реакції оборотні, залежать від термодинамічних можливостей відповідних систем і від кінетичних факторів. Стійкість комплексів зручно характеризувати за допомогою констант їх утворення або дисоціації. У розчині комплексні сполуки поведуться, як сильні електроліти, тобто значною мірою дисоціюють на катіони та аніони



Дисоціацію за таким типом називають *первинною*.

Комплексний іон виступає у розчині як єдине ціле, оскільки ліганди, які він містить, зв'язані з центральним атомом значно міцніше й відщеплюються незначною мірою



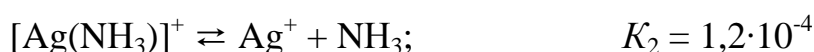
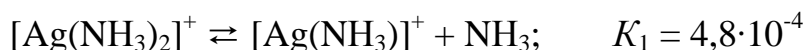
Оборотний розпад комплексного іона називають *вторинною дисоціацією*. Вираз для *константи дисоціації (константи нестійкості)* наведеного вище комплексного іона матиме вигляд

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$



Очевидно, що чим менша константа дисоціації, тим стійкішим є комплексний іон і тим більшою є його концентрація при рівновазі. Для стійких комплексів  $K_{дис} < 10^{-5}$ , для малостійких  $K_{дис} > 10^{-1}$ . Знаючи константу дисоціації комплексу, можна передбачити умови, що сприяють його існуванню й способи його руйнування.

Вторинна дисоціація відбувається ступінчасто. Зокрема, при дисоціації іона  $[Ag(NH_3)_2]^+$  встановлюються такі рівноваги:



Загальна константа дисоціації дорівнює добутку всіх констант  $K_{дис} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$ . Отже  $K_{1-2} = 5,8 \cdot 10^{-8}$ .

#### 11.4. Контрольні завдання і вправи

11-4-1. Які сполуки називають комплексними?

11-4-2. До яких висновків зводиться зміст координаційної теорії Вернера?

11-4-3. Що називають дентатністю лігандів?

11-4-4. Що таке координаційне число центрального атома й від яких факторів воно залежить?

11-4-5. Для комплексних сполук  $H_2[PtCl_6]$ ,  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ,  $K[Al(OH)_4]$  вказати: а) комплексоутворювач і ступінь його окиснення; б) КЧ комплексоутворювача; в) ліганди; г) внутрішню та зовнішню сфери; д) тип комплексної сполуки за характером ліганду та зарядом комплексного іону.

11-4-6. Які іони є комплексоутворювачами в таких комплексних сполуках:  $Na_2[Ni(CN)_4]$ ,  $[CoCl_2(H_2O)(NH_3)_3]Cl$ ,  $[Cr(NH_3)_4C_2O_4]Cl$ ? Визначити їхню ступінь окиснення та КЧ.

11-4-7. Визначити, чому дорівнює заряд комплексного іону, ступінь окиснення та КЧ комплексоутворювача в сполуках  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ,  $K_2[PtCl_4]$ ,  $K[Ag(CN)_2]$ . Написати рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах.

11-4-8. Визначити, чому дорівнює заряд таких комплексних іонів:  $[Cr(NH_3)_5NO_2]^x$ ,  $[Pd(NH_3)Cl_3]^x$ ,  $[Ni(CN)_4]^x$ , якщо комплексоутворювачами є  $Cr^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Написати формули комплексних сполук, які містять ці іони.

11-4-9. Написати вираз для констант нестійкості комплексних іонів  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Визначити ступінь окиснення та КЧ комплексоутворювача у цих іонах.

11-4-10. Скласти координаційні формули таких комплексних сполук Платини (II), КЧ якої дорівнює 4:  $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ ;  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$ ;  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Написати рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах.

11-4-11. Із сполучення часток  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{K}^+$  можна скласти сім координаційних формул комплексних сполук Кобальту, одна з яких  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ . Навести формули інших шести сполук.

11-4-12. Скласти координаційні формули таких комплексних сполук Аргентуму:  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ;  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ ;  $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ . Написати рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах.

## 12. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

### 12.1. Ступені окиснення

Окисно-відновними називають реакції, які супроводжуються зміною ступенів окиснення елементів у зв'язку з переходом електронів. **Ступінь окиснення** – це умовний заряд, який би виник на атомі в складі хімічної сполуки, якщо припустити, що електронні пари, якими він сполучений з іншими атомами, зміщені до більш електронегативних атомів.

Ступені окиснення (*с.о.*) можуть мати негативні, позитивні, нульові, цілочисельні й навіть дробові значення, які, як правило, ставлять над символом елемента зверху, наприклад:  $\overset{+1}{\text{K}}_2 \overset{+6}{\text{Cr}}_2 \overset{-2}{\text{O}}_7$ ,  $\overset{0}{\text{Cl}}_2$ ,  $\overset{+1}{\text{K}} \overset{-0.5}{\text{O}}_2$ ,  $\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{-1}{\text{O}}_2$ ,  $\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{+6}{\text{S}} \overset{-2}{\text{O}}_4$ .

**Негативні значення ступеня окиснення** виявляють атоми тих елементів, які або приєднують електрони від інших атомів, або в бік яких за рахунок їх високої електронегативності зміщено одну чи кілька спільних пар електронів хімічного зв'язку. Негативні ступені окиснення мають неметали, починаючи з IVA групи, Гідроген у гідридах металів ( $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ), де  $\text{с.о.}(\text{H}) = -1$ . Можливі негативні значення *с.о.* ( $-4$ ,  $-3$ ,  $-2$ ,  $-1$ ) реалізуються, наприклад, у таких сполуках:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  тощо. Значення негативного *с.о.* елементів груп від IVA до VIIA

можна визначити за формулою:  $s.o.(R) = N_{\text{гр}} - 8$ , де  $N_{\text{гр}}$  – номер групи елемента,  $R$  – символ елемента.

**Позитивні ступені окиснення** атоми елементів мають тоді, коли віддають свої електрони іншим атомам; або коли спільні електронні пари хімічного зв'язку зміщені від них у бік більш електронегативних атомів. Такі ступені окиснення мають метали, атоми Гідрогену в більшості сполук з неметалами ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), де  $s.o.(\text{H}) = +1$ , Оксиген у сполуках з Флуором ( $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{OF}_2$ ), де  $s.o.(\text{O}) = +1, +2$ . Можливі значення  $s.o.$ : (+1, +2, +3, +4, +5, +6, +7) реалізуються в сполуках, утворених металами та неметалами. Метали проявляють тільки позитивну ступінь окиснення, неметали (за винятком Флуору) як негативні, так і позитивні.

**Нульові значення ступенів окиснення** виявляють атоми елементів у молекулах простих речовин  $\text{H}-\text{H}$ ,  $\text{N}\equiv\text{N}$ ,  $\text{Cl}-\text{Cl}$ ,  $\text{O}=\text{O}$  тощо, зокрема, і в кристалах металів та неметалів. У цих речовинах електронні пари хімічних зв'язків між атомами металів чи електрони „електронного газу” в кристалічних ґратках однаковою мірою належать всім сполученим атомам, внаслідок чого умовний заряд дорівнює нулю. Нульові значення  $s.o.$  притаманні елементам і в більш складних сполуках, наприклад, органічних:  $\text{CH}_3\text{COOH} - \overset{0}{\text{C}}_2 \overset{+1}{\text{H}}_4 \overset{-2}{\text{O}}_2$ , де  $s.o.(\text{C}) = 0$ .

Розрахунок ступеня окиснення атома елемента в сполуках ґрунтується на тому, що алгебрична сума зарядів усіх елементів у сполуці (тобто сума добутків значень  $s.o.$  елементів на індекс кожного з них), завжди дорівнює нулю, а в складному іоні – заряду іона. Наприклад, ступінь окиснення елемента ( $s.o.$ ) в деяких структурах:

1.  $s.o.(\text{P})$  у фосфатній кислоті  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $(+1) \cdot 3 + s.o.(\text{P}) + (-2) \cdot 4 = 0$ , звідси  $s.o.(\text{P}) = +5$ .

2.  $s.o.(\text{Cr})$  у дихромат-аніоні  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ :  $2 \cdot s.o.(\text{Cr}) + (-2) \cdot 7 = -2$ , звідси  $s.o.(\text{Cr}) = (14 - 2)/2 = +6$ .

3.  $s.o.(\text{N})$  у амоніаку  $\text{NH}_3$  та в іоні амонію  $(\text{NH}_4^+)$ :  $s.o.(\text{N}) + (+1) \cdot 3 = 0$ , звідси  $s.o.(\text{N}) = -3$  або  $s.o.(\text{N}) + (+1) \cdot 4 = +1$ ,  $s.o.(\text{N}) = -3$ .

**Вищий ступінь окиснення** – це найбільше позитивне його значення, яке, як правило, відповідає номеру групи періодичної системи, тобто кількості електронів валентного рівня, і є важливою кількісною

характеристикою цього елементу в його сполуках. Вищий ступінь окиснення в сполуках забезпечується за умови такого найбільш збудженого стану атома, коли всі електрони валентного рівня будуть неспареними, здатними утворювати певну кількість хімічних зв'язків. Якщо відповідний збуджений стан атома є неможливим, вищий ступінь окиснення буде меншим за номер групи. Наприклад, вищий ступінь окиснення Флуору дорівнює 0, а вищий ступінь окиснення Феруму становить +6.

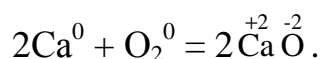
**Нижчий негативний ступінь окиснення** виявляють неметали у своїх сполуках з менш електронегативними елементами (найчастіше це метали й Гідроген) за рахунок тієї мінімальної кількості електронів, яку вони мають на валентному рівні атомів за нормальних умов.

**Проміжні ступені окиснення** мають атоми елементів у сполуках за рахунок певної кількості неспарених електронів (між мінімальною й максимальною кількістю) на валентних рівнях у проміжних збуджених станах.

Серед очевидних закономірностей зміни ступенів окиснення елементів (у періодах зліва направо), таких як поступове зростання 1) позитивних значень від +1 до +8; 2) негативних значень від -4 до -1 (серед неметалів); треба відзначити ще одну, менш очевидну – сума абсолютних значень нижчого негативного і вищого позитивного ступенів окиснення елементів однієї групи дорівнює восьми.

Ступінь окиснення не можна ототожнювати з валентністю елементу, навіть якщо їхні абсолютні значення співпадають. **Валентність** визначають за кількістю хімічних зв'язків, якими даний атом сполучений з іншими атомами. Вона не враховує електронегативності атомів, зв'язаних з даним атомом, і не має знаків (+ або -).

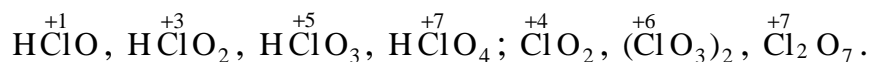
Окисно-відновні реакції можна розглядати як реакції, в яких відбувається конкуренція за електрони, наприклад,



Умовно прийнято вважати, що *під час окиснення відновник віддає електрони* й збільшує свій ступінь окиснення, а *під час відновлення окисник приєднує електрони* й зменшує свій ступінь окиснення. Окисно-відновні реакції – це єдність двох протилежних процесів – окиснення й відновлення. Ці реакції називають також редокс-реакціями.

## 12.2. Поняття окисника і відновника

Поняття окисника і відновника є відносними й характеризують речовини лише в конкретній хімічній системі й за конкретних умов. Речовина, яка в одній реакції є окисником, в іншій – виступає в ролі відновника і навпаки. Природно, що речовини, які містять елементи з нижчим і вищим ступенями окиснення, можуть бути відповідно лише відновниками ( $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3, \text{H}_2\overset{-2}{\text{S}}$  тощо) або тільки окисниками ( $\text{H}\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3, \text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4$  тощо). До відновників належать вільні метали, оскільки вони здатні лише віддавати електрони. Чим активніший метал, тим активнішим відновником він є. Серед сполук металів відновниками є ті, в яких той або інший метал виявляє нижчий для сполук ступінь окиснення. Так, відновниками можуть бути  $\overset{+2}{\text{Fe}}\text{SO}_4, \overset{+2}{\text{Sn}}\text{Cl}_2, \overset{+1}{\text{Cu}}\text{Cl}$  тощо. Відновні властивості виявляють також галогеноводні та галогеніди, в яких ступінь окиснення галогенів дорівнює  $-1$ . До окисників належать кисень, вільні галогени, сірка, оскільки елементи, з яких вони складаються, мають велику електронегативність. Окисниками є також різні сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення, наприклад,

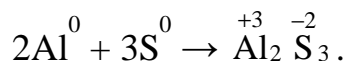
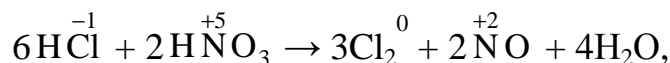


До активних окисників належать також нітратна кислота, концентрована сульфатна кислота, солі металів з вищими ступенями окиснення металів ( $\text{K}\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4, \text{K}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\text{O}_7$  тощо), пероксиди ( $\text{Na}_2\text{O}_2, \text{KO}_2$ ), оксиди металів з вищими ступенями окиснення ( $\overset{+4}{\text{Pb}}\text{O}_2, \overset{+7}{\text{Mn}}_2\text{O}_7, \overset{+6}{\text{Cr}}\text{O}_3$  тощо). Речовини, що містять у своєму складі елементи з проміжним ступенем окиснення можуть бути як окисниками (при взаємодії з активнішим, ніж вони, відновником), так і відновниками (при взаємодії з активнішим, ніж вони, окисником).

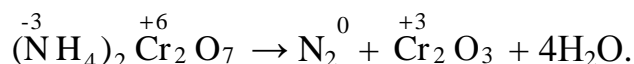
## 12.3. Типи окисно-відновних реакцій

Розрізняють такі типи окисно-відновних реакцій: міжмолекулярні (або міжатомні), внутрішньомолекулярні (або внутрішньокристалічні) та реакції самоокиснення-самовідновлення, які поділяють на реакції диспропорціювання (або дисмутації) і конпропорціювання (або конмутації).

У міжмолекулярних і міжатомних реакціях окисником і відновником є елементи різних речовин, наприклад,



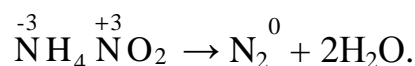
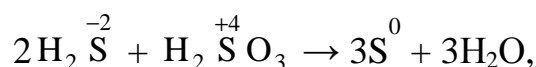
У внутрішньомолекулярних (внутрішньокристалічних) реакціях окисником і відновником є елементи однієї сполуки, наприклад,



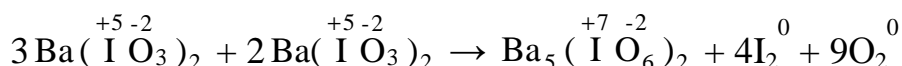
У реакціях самоокиснення-самовідновлення один і той самий елемент є й окисником і відновником. Причому при диспропорціюванні елемент з проміжним ступенем окиснення одночасно змінює його на вищий і нижчий, наприклад,



а при конпропорціюванні різні ступені окиснення того самого елементу набувають проміжного значення, наприклад,



Окисно-відновну реакцію термічного розкладу барій йодату



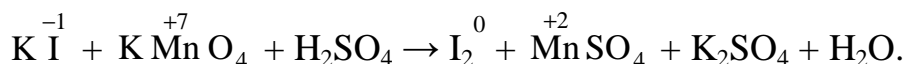
можна віднести одночасно до трьох типів: міжмолекулярного, внутрішньомолекулярного та диспропорціювання.

#### 12.4. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

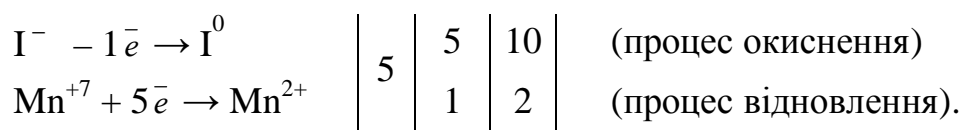
При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій або редокс-реакцій можна використовувати різні методи, проте всі вони базуються на такій умові: *загальна кількість електронів, які віддає відновник, має дорівнювати загальній кількості електронів, які приєднує окисник.*

Найбільш поширеними є два методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій: метод електронного балансу та іонно-електронний метод, або метод напівреакцій.

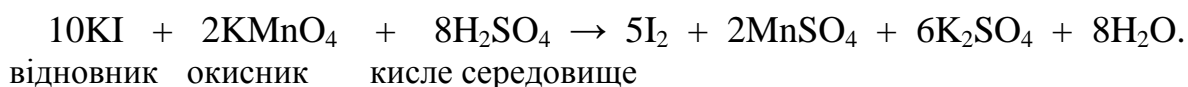
**Метод електронного балансу** базується на законах збереження атомів і кількості електронів. При складанні рівнянь редокс-реакцій дотримуються такої послідовності дій: насамперед записують схему реакції (на першому місці – відновник, на другому – окисник) і позначають над символами атомів ступені окиснення, які змінюються в процесі реакції, наприклад,



Встановлюємо, що ступінь окиснення Мангану змінився від +7 до +2, а Йоду від –1 до 0, тобто Манган відновився (калій перманганат – окисник), Йод – окислився (калій йодид – відновник).



Якщо кількості втрачених і набутих електронів не є однаковими, то їх зрівнюють, вводячи додаткові множники. Додаткові множники (подвоєні в даному випадку, щоб бути парними) підібрані за правилом знаходження найменшого спільного кратного й є стехіометричними коефіцієнтами перед відновником і окисником. Разом з тим проставляють коефіцієнти при окисненій формі відновника та відновленій формі окисника. І, нарешті, визначають коефіцієнти, що повинні стояти біля формул сполук елементів, які не змінюють свої ступені окиснення. Причому, спочатку урівнюють метали, далі кислотні залишки, потім гідроген-іони, а баланс Оксигену використовують для перевірки знайдених коефіцієнтів. Отже, рівняння матиме такий вигляд:



Метод електронного балансу застосовують для реакцій, що відбуваються між газами та твердими тілами, а для реакцій у розчинах віддають перевагу іонно-електронному методу, тобто методу напівреакцій.

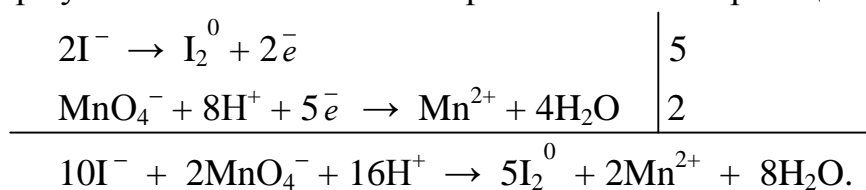
При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій за допомогою іонно-електронного методу окиснення й відновлення розглядають як самостійні процеси. Наприклад, для наведеної вище реакції визначають не ступені окиснення відповідних атомів, а заряди іонів, що беруть участь в окисненні та відновленні.

При складанні рівнянь напівреакцій дотримуються такого порядку:

1) якщо вихідна речовина містить більше атомів Оксигену, ніж продукт реакції, то в ліву частину напівреакції додають стільки іонів Гідрогену, скільки треба для зв'язування Оксигену, а в праву частину напівреакції додають відповідну кількість молекул води;

2) кількість електронів в кожній напівреакції має дорівнювати сумарній зміні зарядів іонів. Для цього рівняння кожної напівреакції множать на такий множник, щоб зрівняти кількість втрачених і приєднаних електронів;

3) після цього рівняння обох напівреакцій підсумовують й одержують збалансоване іонне рівняння повної реакції

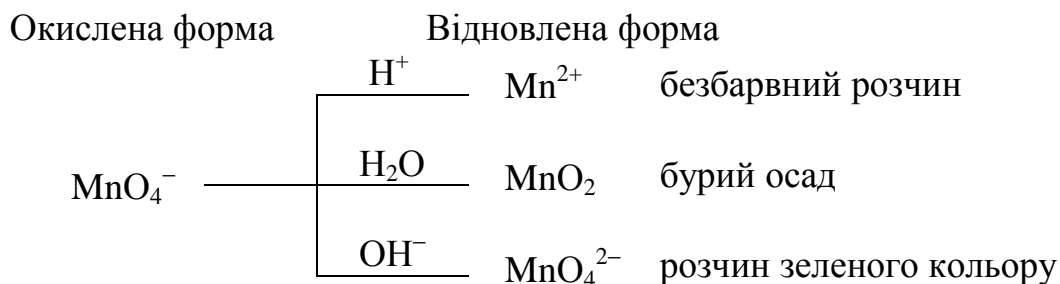


Розглянутий метод теж базується на законах збереження атомів і зарядів.

## 12.5. Вплив середовища на перебіг окисно-відновних реакцій

На процес окиснення-відновлення значною мірою впливають концентрації окисника й відновника. Зі збільшенням концентрації окисника або зменшенням концентрації відновника окисна здатність окисника зростає.

Можливість і характер перебігу окисно-відновного процесу залежать також від реакції середовища. Наприклад, у кислому середовищі перманганат-іон  $\text{MnO}_4^-$  відновлюється до іона  $\text{Mn}^{2+}$  (малинове забарвлення розчину зникає), у нейтральному та слабколужному – до  $\text{MnO}_2$  (з'являється осад коричневого кольору), а у лужному – до  $\text{MnO}_4^{2-}$  (темно-зелене забарвлення). Схематично ці зміни можна подати так:



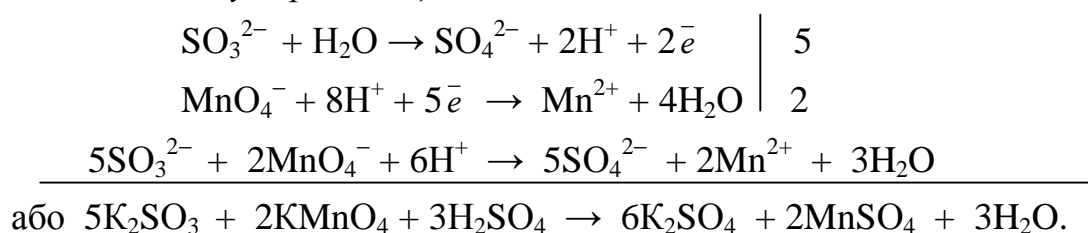


Для створення кислого середовища звичайно використовують розведену сульфатну кислоту. Нітратну та хлоридну кислоти використовують рідко, оскільки перша з них є окисником, а друга – відновником. Для створення сильнолужного середовища застосовують розчини калій гідроксиду й натрій гідроксиду, а для слабколужного – розчин соди.

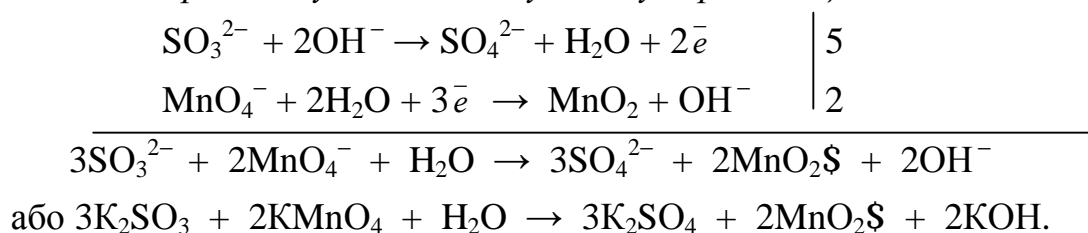
Розглянемо конкретний приклад – реакцію окиснення сульфіт-іону  $\text{SO}_3^{2-}$  до сульфат-іону  $\text{SO}_4^{2-}$  калій перманганатом у різних середовищах.

Складемо рівняння відповідних реакцій методом напівреакцій.

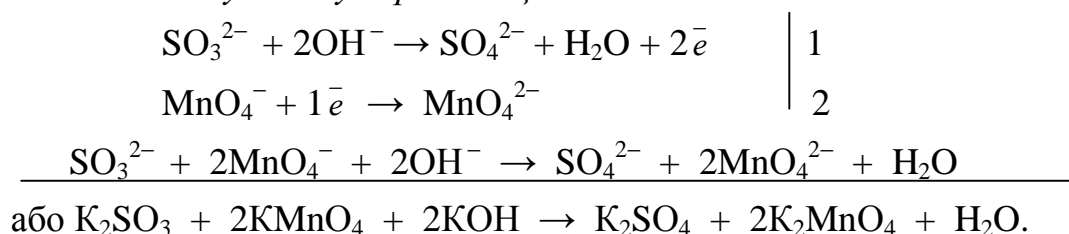
*У кислому середовищі:*



*У нейтральному або слабколужному середовищі:*

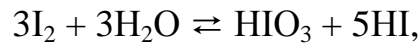


*У сильнолужному середовищі:*



Якщо в результаті реакції кількість атомів Оксигену, зв'язаних з атомом елементу–відновника зростає, то процес легше відбувається в лужному середовищі, оскільки джерелом атомів Оксигену є іони  $\text{OH}^-$ . І навпаки, в кислому середовищі ліпше відбуваються реакції, характерні для атома елементу–окисника, внаслідок яких кількість атомів Оксигену зменшується. Кисле середовище сприяє процесам, в яких іонів  $\text{H}^+$  на відновлення витрачається більше, ніж іонів  $\text{OH}^-$  на окиснення. В протилежних випадках доцільно створювати лужне середовище. Якщо кількість іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , що беруть участь у реакції, однакова, то реакцію можна проводити в нейтральному середовищі.

Інколи вплив середовища є настільки значним, що зумовлює зміну напрямку процесу. Так, реакція, що описується рівнянням

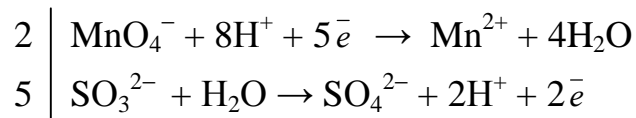


в лужному середовищі йде вправо, а в кислому – вліво.

У стехіометричних розрахунках для окисно-відновних процесів користуються мольними масами еквівалентів окисника й відновника.

Мольна маса еквівалентів речовини в реакціях окиснення-відновлення дорівнює мольній масі цієї речовини, поділеній на кількість електронів, які приєднує окисник або віддає відновник.

Наприклад, мольна маса еквівалентів калій перманганату в реакції



дорівнює  $M_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,6}{5} = 31,6 \text{ г/моль},$

а мольна маса еквівалентів натрій сульфїту

$$M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{2} = \frac{103}{2} = 51,5 \text{ г/моль}.$$

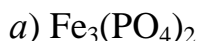
Сучасне життя неможливо уявити без таких металів і сплавів, як чавун, сталь, алюміній, титан, золото, срібло та інші. Сьогодні метали – це основа основ технічного прогресу. В природі більшість металів знаходиться в окисленому стані у вигляді руд, до складу яких входить суміш різних оксидів, а також у вигляді карбонатних, сульфідних та інших сполук. Тому дуже актуальними є процеси, пов'язані з відновленням та окисненням, які використовують для здобування металів та сплавів.

Наприклад, залізо здобувають відновленням його з руди. Це головна складова в технологічному комплексі, що називається виробництвом чавуну. Сталеплавильний процес – це окисний процес. Сталь здобувають внаслідок окиснення й видалення більшої частини домішок чавуну – Карбону, Силіцію, Мангану, Фосфору.

Таким чином, металургійні процеси розподіляють на відновні (виробництво чавуну і феросплавів) і окисні (виробництво сталі).

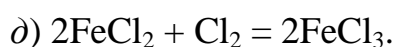
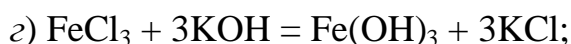
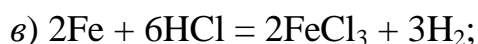
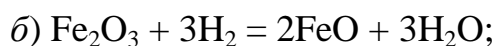
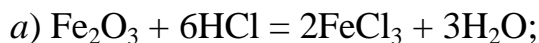
## 12.6 Контрольні завдання і вправи

12-6-1. Визначити ступінь окиснення атома Феруму у таких частинках:



(Відповідь: а (+2); б (+6); в (+3))

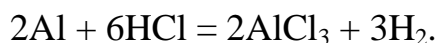
12-6-2. Які з наведених нижче реакцій є окисно-відновними?



(Відповідь: б, в, д)

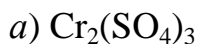
12-6-3. Які речовини є окисником та відновником у наведеній реакції?

Указати ступінь окиснення атома-окисника та атома-відновника.



(Відповідь: +1; 0)

12-6-4. Яка з наведених речовин здатна виконувати тільки роль відновника? Указати мольну масу цієї речовини.



(Відповідь: 52 г/моль)

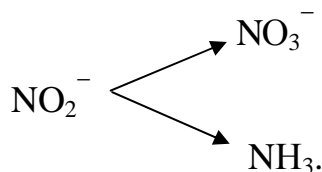
12-6-5. Яка з наведених речовин здатна виконувати тільки роль окисника?

Указати мольну масу цієї речовини.



(Відповідь: 158 г/моль)

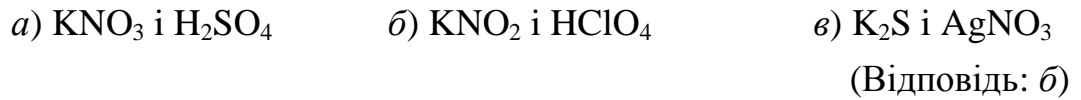
12-6-6. Визначити, як змінюється ступінь окиснення Нітрогену в таких перетвореннях:



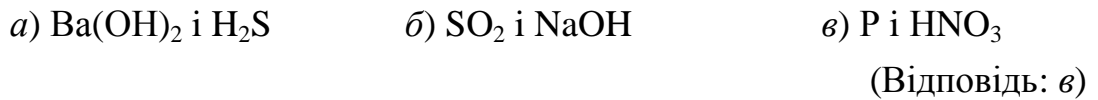
Указати кількість електронів, які беруть участь в процесі відновлення.

(Відповідь: 6)

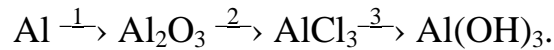
12-6-7. Визначити можливість проходження окисно-відновної реакції між наведеними речовинами та скласти відповідне рівняння реакції.



12-6-8. Визначити можливість проходження окисно-відновної реакції між наведеними речовинами та скласти відповідне рівняння реакції.



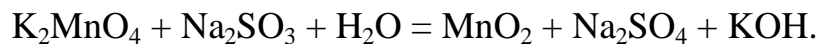
12-6-9. Написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:



Указати номери тих перетворень, які належать до окисно-відновних.

(Відповідь: 1)

12-6.10. Методом електронного балансу підібрати коефіцієнти до рівняння окисно-відновної реакції



Указати коефіцієнт перед окисником.

(Відповідь: 1)

12-6-11. Методом електронного балансу підібрати коефіцієнти до рівняння окисно-відновної реакції



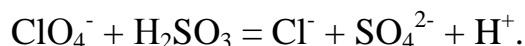
Указати суму всіх коефіцієнтів у рівнянні реакції.

(Відповідь: 9)

12-6-12. Визначити, скільки дигідроген сульфїду (моль) окислюється в реакції з нітратною кислотою, якщо при цьому утворюються сульфатна кислота та нітроген (IV) оксид.

(Відповідь: 1)

12-6-13. Підібрати коефіцієнти до окисно-відновної реакції, яка має таку іонну форму:



Записати рівняння в молекулярній формі, указати суму коефіцієнтів в лівій частині рівняння.

(Відповідь: 5)

### ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа, 1998. – 541 с.
3. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. Санкт-Петербург: Химия, 1997. – 597 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1988. – 702 с.
5. Корчинський Г.А. Хімія. Вінниця: Поділля-2000, 2002. – 525 с.
6. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії. Львів: Світ, 2000. – 423 с.
7. Рейтер А.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ. 2003 – 350с.
8. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Д. Неорганическая химия. М.: Химия, 1981 – 632с.
9. Герасименко Л.Г. Хімія. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2007 – 119 с.

## Основні одиниці системи СІ

Величина та її позначення		Одиниця вимірювання та її позначення	
Довжина,	$l$	метр,	м
Маса,	$m$	кілограм,	кг
Час,	$t$ або $\tau$	секунда,	с
Сила електричного струму,	$I$	Ампер,	А
Абсолютна термодинамічна температура,	$T$	Кельвін,	К
Кількість речовини,	$n$ або $\nu$	моль,	моль
Сила світла,	$I$	кандела,	Кд

Співвідношення між деякими позасистемними  
одиницями й одиницями системи СІ

Величина	Одиниця	Еквівалент у системі СІ
Довжина	мікрон або мікрометр (мкм)	$1 \cdot 10^{-6}$ м
	нанометр (нм)	$1 \cdot 10^{-9}$ м
	ангстрем (Å)	$1 \cdot 10^{-10}$ м
Тиск	атмосфера (атм)	$1,01325 \cdot 10^5$ Па
	міліметр ртутного стовпа (мм.рт.ст.)	133,322 Па
	бар	$1 \cdot 10^5$ Па
Енергія, робота, кількість теплоти	електронвольт (еВ)	$1,6021 \cdot 10^{-19}$ Дж
	калорія (кал)	4,1868 Дж
	кілокалорія (ккал)	4186,8 Дж

## Додаток 3

## Електронегативність деяких елементів за шкалою Полінга

Елемент	Електронегативність	Елемент	Електронегативність
Калій	0,8	Гідроген	2,2
Натрій	0,9	Фосфор	2,2
Барій	0,9	Селен	2,5
Літій	1,0	Іод	2,6
Кальцій	1,0	Карбон	2,6
Магній	1,2	Сульфур	2,6
Алюміній	1,6	Бром	2,9
Цинк	1,6	Хлор	3,1
Ферум	1,8	Нітроген	3,0
Силіцій	1,9	Оксиген	3,5
Арсен	2,1	Флуор	4,0

## Додаток 4

## Термодинамічні константи деяких речовин

Речовина	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1675,0	-1576,4	50,94
Al(OH) <sub>3</sub> (к)	-1275,7	-1139,72	71,1
AlCl <sub>3</sub> (к)	-697,4	-636,8	167,0
BaO (к)	-556,6	-528,4	70,3
BaCO <sub>3</sub> (к)	-1202,0	-1138,8	112,1
BeO (к)	-598,7	-581,6	14,10
BeCO <sub>3</sub> (к)	-981,57	-944,75	199,4

## Додаток 4 (продовження)

Речовина	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)
C (графіт)	0	0	5,74
CO (г)	-110,5	-137,27	197,4
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	-394,38	213,6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,75	209,2	200,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,28	68,12	219,4
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	-50,79	186,19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,67	-32,89	229,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (р)	49,04	124,50	173,2
CH <sub>3</sub> OH (р)	-238,7	-166,31	126,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (р)	-227,6	-174,77	160,7
CH <sub>3</sub> COOH (р)	-484,9	-392,46	159,8
CaO (к)	-635,1	-604,2	39,7
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	-986,2	-896,76	83,4
CaSiO <sub>3</sub> (к)	-1579,0	-1495,4	87,45
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1206,0	-1128,8	92,9
CuO (к)	-165,3	-127,19	42,64
Cu(OH) <sub>2</sub> (к)	-443,9	-356,90	79,50
FeO (к)	-263,68	-244,35	58,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-821,32	-740,99	89,96
H <sub>2</sub> O (г)	-241,84	-228,8	188,74
H <sub>2</sub> O (р)	-285,84	-237,5	69,96
MgO (к)	-601,24	-569,6	26,94
Mg(OH) <sub>2</sub> (к)	-924,66	-833,7	63,14
MgCO <sub>3</sub> (к)	-1096,21	-1029,3	65,69
N <sub>2</sub> (г)	0	0	191,5
NO (г)	90,37	86,69	210,62
NO <sub>2</sub> (г)	33,89	51,84	240,45
NH <sub>3</sub> (г)	-46,19	-16,64	192,5



Додаток 4 (продовження)

Речовина	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)
PbO (к)	-217,86	-188,49	67,4
PbO <sub>2</sub> (к)	-276,6	-218,99	76,44
SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	-300,37	248,1
SO <sub>3</sub> (г)	-395,2	-370,37	256,23
H <sub>2</sub> S (г)	-20,15	-33,02	205,64
H <sub>2</sub> S (р)	-39,33	-27,36	122,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (р)	-811,3	-742,0	156,9
H <sub>2</sub> Se (г)	85,77	71,13	221,3
SiO <sub>2</sub> (к)	-859,3	-803,75	42,09
SnO (к)	-286,0	-257,32	56,74
ZnO (к)	-349,0	-318,19	43,5

Умовні позначення: к – кристалічний; г – газоподібний; р – рідкий.

## Розчинність солей та гідроксидів у воді

Аніон	Катіон													
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
OH <sup>-</sup>	P	P	-	-	BP	BP	P	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	BP	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S <sup>2-</sup>	P	P	-	BP	P	P	P	BP	BP	BP	BP	-	-	BP
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	BP	P	BP	BP	P	P	P	BP	P	P	P
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	-	-	-

P – речовина розчиняється

BP – речовина важко розчиняється

- - речовина в розчині не існує

## Стандартні електродні потенціали деяких металічних систем

№ п/п	Окиснена форма	Відновлена форма	Електродний процес	$E^0$ , В
1	$\text{Li}^+$	$\text{Li}^0$	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}^0$	- 3,02
2	$\text{K}^+$	$\text{K}^0$	$\text{K}^+ + e = \text{K}^0$	- 2,92
3	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ba}^0$	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}^0$	- 2,90
4	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Sr}^0$	$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}^0$	- 2,89
5	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^0$	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}^0$	- 2,87
6	$\text{Na}^+$	$\text{Na}^0$	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}^0$	- 2,71
7	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}^0$	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}^0$	- 2,34
8	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}^0$	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}^0$	- 1,67
9	$\text{Ti}^{2+}$	$\text{Ti}^0$	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}^0$	- 1,63
10	$\text{V}^{2+}$	$\text{V}^0$	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}^0$	- 1,50
11	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^0$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}^0$	- 1,05
12	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^0$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}^0$	- 0,76
13	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^0$	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}^0$	- 0,71
14	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}^0$	-0,44
15	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cd}^0$	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}^0$	-0,40
16	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^0$	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}^0$	- 0,28
17	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^0$	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}^0$	- 0,25
18	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^0$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}^0$	- 0,14
19	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^0$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}^0$	- 0,13
20	<b><math>2\text{H}^+</math></b>	<b><math>\text{H}_2</math></b>	<b><math>2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2</math></b>	<b>0,00</b>
21	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$	+ 0,34
22	$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}^0$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$	+ 0,80
23	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^0$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}^0$	+ 0,86
24	$\text{Pt}^{2+}$	$\text{Pt}^0$	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}^0$	+ 1,19
25	$\text{Au}^{3+}$	$\text{Au}^0$	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}^0$	+ 1,42

Навчальне видання

Клімашевський Леонід Михайлович

Грібанова Таїсія Олексіївна

Лев Ісаак Юхимович

Герасименко Людмила Григорівна

Никифорова Ніна Анатоліївна

Ісаєва Людмила Євгенівна

## **Хімія для металургів**

### **Підручник**

Підписано до друку 20.05.09. Формат 60×84. 1/16. Папір друк. Друк плоский.  
Облік.-вид. арк. 10,12. Умов. друк. арк. 9,99. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України  
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

---

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ