

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Київський національний університет будівництва і архітектури

# ХІМІЯ

*Рекомендовано вченою радою Київського національного університету  
будівництва і архітектури як навчальний посібник  
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти  
спеціальностей 192 «Будівництво та цивільна інженерія»,  
161 «Хімічна технологія та інженерія»*

Київ 2026

УДК 54(075.8)

X46

Автори: В.Г. Гречанюк, д-р хім. наук, професор;  
І.М. Гречанюк, д-р техн.наук;  
А.В. Козирєв, д-р техн.наук, професор;  
Ю.І. Ковальчук, канд. техн. наук, доцент;  
О.В. Маценко, канд. техн. наук, доцент;  
В.О. Чорновол, канд. техн. наук, доцент;  
Т.В. Вітовецька, канд. хім. наук, доцент

*Рецензенти: Ф.К. Біктагіров, д-р техн. наук, провідний науковий співробітник, ІЕЗ ім.Є.О.Патона НАН України;*

*О.В. Дудник, д-р хім. наук, старший науковий співробітник, ІПМ НАН України;*

*О.Ю. Бердник, канд. техн. наук, доцент, КНУБА*

*Затверджено на засіданні вченої ради Київського національного університету будівництва і архітектури, протокол №34 від 27червня 2025року.*

**Хімія:** навчальний посібник / В.Г. Гречанюк та ін. – Київ : X46 КНУБА, 2026. – 240 с.

ISBN 978-966-627-286-0

Містить основний теоретичний матеріал із загальної та неорганічної хімії в межах дисципліни, що вивчає виробництво матеріалів, а також контрольні запитання для самостійної роботи.

Призначено для здобувачів вищої освіти спеціальностей 192 «Будівництво та цивільна інженерія» та 161 «Хімічні технології та інженерія».

© В.Г. Гречанюк та ін., 2026

ISBN 978-966-627-286-0

© КНУБА, 2026

## Зміст

<b>Вступ</b> .....	<b>6</b>
Тема 1. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ.....	<b>8</b>
1.1. Основні хімічні поняття.....	<b>8</b>
1.2. Прості та складні речовини. Алотропія. Хімічні формули.....	<b>12</b>
1.3. Основні закони хімії.....	<b>14</b>
Тема 2. БУДОВА АТОМІВ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	<b>24</b>
2.1. Будова атома. Теорія Нільса Бора.....	<b>24</b>
2.2. Квантові числа як характеристика стану електрона в атомі, межі їх змін.....	<b>28</b>
2.3. Багатоелектронні атоми. Принцип Паулі. Правило Хунда. Правила Клечковського.....	<b>31</b>
Тема 3. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА.....	<b>37</b>
3.1. Періодичний закон Д.І. Менделєєва.....	<b>37</b>
3.2. Періодична система хімічних елементів Д.І. Менделєєва.....	<b>38</b>
3.3. Періодична зміна властивостей атомів хімічних елементів.....	<b>41</b>
3.4. Зміна розміру атомів та іонів у періодичній системі.....	<b>44</b>
3.5. Ступінь окиснення хімічних елементів як фундаментальна величина неорганічній хімії.....	<b>45</b>
Тема 4. БУДОВА МОЛЕКУЛИ. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	<b>50</b>
4.1. Типи хімічного зв'язку та його характеристики.....	<b>50</b>
4.2. Ковалентний зв'язок та його властивості.....	<b>532</b>
4.3. Іонний тип зв'язку.....	<b>64</b>
4.4. Водневий тип зв'язку.....	<b>66</b>
4.5. Металічний тип зв'язку.....	<b>69</b>
Тема 5. ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.....	<b>71</b>
5.1. Класифікація неорганічних сполук.....	<b>71</b>
5.2. Оксиди.....	<b>72</b>
5.3. Основи. Гідрати оксидів.....	<b>82</b>
5.4. Кислоти .....	<b>87</b>
5.5. Солі.....	<b>94</b>
5.6. Комплексні сполуки.....	<b>106</b>
Тема 6. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА.....	<b>1102</b>
6.1. Основні поняття термодинаміки.....	<b>110</b>

6.2. Перший закон термодинаміки.....	110
6.3. Закон Гесса і його наслідки.....	112
6.4. Другий закон термодинаміки.....	117
Тема 7 .РОЗЧИНИ.....	122
7.1. Основні поняття в теорії розчинів. Види розчинів.....	122
7.2. Концентрація розчинів і способи її вираження.....	129
7.3. Властивості розчинів неелектролітів.....	131
7.4. Властивості розчинів електролітів. Електролітична дисоціація	
<b>138</b>	
7.5. Рівновага в розчинах слабких електролітів.....	142
7.6. Розчини сильних електролітів.....	144
7.7. Класифікація неорганічних сполук з погляду електролітичної	
дисоціації.....	147
7.8. Реакції в розчинах електролітів.....	149
7.9. Електролітична дисоціація води. Водневий показник.....	152
Тема 8. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ.....	157
8.1. Поняття гідролізу, ступінь гідролізу.....	157
8.2. Гідроліз солі за катіоном.....	159
8.3. Гідроліз солі за аніоном.....	160
8.4. Гідроліз солі за катіоном і аніоном.....	162
Тема 9. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.....	166
9.1. Основні поняття окисно-відновних процесів.....	166
9.2. Окисно-відновних реакцій та методи їх зрівнювання.....	169
9.3. Закономірності протікання окисно-відновні реакцій у різних	
середовищах.....	172
Тема 10. ЕЛЕКТРОХІМІЯ.....	174
10.1. Електродний потенціал.....	174
10.2. Хімічні джерела струму.....	177
10.3. Електроліз.....	181
10.4. Корозія металів і захист від неї.....	186
Тема 11. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛІВ.....	191
11.1. Метали як хімічні елементи, прості речовини та матеріали.....	191
11.2. Хімічні властивості металів.....	193
11.3. Видобування металів.....	195

Тема 12. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГРУПИ Mg і Ca.....	198
12.1. Магній та його сполуки.....	198
12.2. Кальцій і його сполуки.....	200
12.3. Твердість води та методи її усунення.....	202
Тема 13. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГРУПИ Al і Si .....	207
13.1. Алюміній та його сполуки .....	207
13.2. Силіцій та його сполуки .....	210
Тема 14. ОСНОВИ ХІМІЇ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН.....	216
14.1. Загальна характеристика в'язучих речовин.....	216
14.2. Повітряне будівельне вапно.....	218
14.3. Гіпсові в'язучі речовини.....	223
14.4. Магнезіальні в'язучі.....	225
14.5. Портландцемент.....	227
14.6. Глиноземистий цемент.....	232
14.7. Корозія бетону.....	234
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....	238

## Вступ

Хімія – одна з фундаментальних природничих наук, що не тільки містить теоретичну інформацію, але й має велике практичне значення. Хімія дає змогу прогнозувати властивості матеріалів, розуміти механізм їх змін під впливом навколишнього середовища та визначати шляхи створення нових функціональних матеріалів. Вона сприяє розвитку в студентів логічного мислення, показує, як людина може керувати хімічними перетвореннями, одержуючи речовини із заздалегідь заданими властивостями.

На основі засвоєння основних закономірностей протікання хімічних процесів і розв'язання практичних завдань студенти можуть встановлювати можливість і напрям протікання технологічних процесів у виробництві будівельних матеріалів, з'ясовувати основні закономірності протікання технологічних процесів із метою підвищення їх ефективності, вибирати умови виробництва, забезпечуючи безаварійний стан будівель, аналізувати особливості взаємодії конструкційних матеріалів із навколишнім середовищем із метою підвищення їх корозійної стійкості.

Вона об'єднує всі ці аспекти в один комплекс і розглядає їх з погляду будови речовин, хімічних зв'язків, властивостей окремих молекул, атомів, хімічних елементів. Хімія не тільки описує природу, але й надає набір законів, принципів і правил для дослідження в різних галузях науки та техніки.

Студенти будівельних, технічних та інших спеціальностей у Київському національному університеті будівництва і архітектури вивчають хімію багато десятиліть. За цей час закладено основи викладання традиційного університетського курсу хімії, який став поглибленим, особливо в галузі корозії металів, хімії будівельних матеріалів та силікатів.

Посібник «Хімія» містить теоретичний матеріал навчальної дисципліни для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» та частину значно поглибленого курсу «Загальна та неорганічна хімія» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія». Водночас він може бути корисним для інших студентів, які вивчають хімію.

За результатами вивчення хімії за цим підручником студенти повинні:

–знати та розуміти сутність і механізми хімічних явищ і процесів;  
–знати й застосовувати основні теорії, методи та принципи хімії як природничої науки;

–знати хімічні основи та принципи виробництва сучасних будівельних матеріалів;

–правильно використовувати професійну термінологію та базові знання з хімії.

Над посібником працював колектив авторів:

–професор В.Гречанюк є керівником колективу та автором розділу 6 «Термохімія та хімічна термодинаміка», розділу 13 «Загальна характеристика елементів Mg, Ca» та розділу 14 «Загальна характеристика елементів Al, Si»;

–професор А.Козирєв є автором розділу 10 «Окисно-відновні реакції», розділу 11 «Електрохімія» та розділу 12 «Загальна характеристика металів»;

–професор І.Гречанюк – автор розділу 8 «Електролітична дисоціація» та розділу 9 «Гідроліз солей»;

–доцент Ю.Ковальчук є автором розділу 15 «Основи хімії в’язучих матеріалів».

–доцент О.Маценко є автором розділу 1 «Основні поняття та закони хімії», розділу 2 «Будова атома. Періодичний закон. Періодична система хімічних елементів».

–доцент Т.Вітовецька – автор розділу 5 «Класифікація неорганічних сполук»;

–доцент В.Чорновол є автором розділу 4 «Будова молекул і типи хімічного зв’язку» та розділу 7 «Розчини».

Автори щиро вдячні колегам та рецензентам і вітають будь-які відгуки щодо змісту посібника.

# Тема 1. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

## 1.1. Основні хімічні поняття

Хімія – це фундаментальна наука, яка досліджує будову, властивості, склад і перетворення речовин. Від найпростіших атомів до складних молекул, хімія розкриває таємниці навколишнього світу, пояснюючи, чому речі поведуться саме так, як вони це роблять. Розуміння основних хімічних понять є ключем до багатьох природних, технологічних явищ, як-от фотосинтез, дихання, добування металів із руд, переробка кам'яного вугілля, нафти, природного газу, деревини, гірських порід, синтетичних матеріалів. Щоб розуміти ці процеси й навчитися керувати ними, потрібно знати властивості речовин, їх здатність брати участь у хімічних реакціях.

Отже, предметом хімії є хімічні елементи та їх сполуки, перетворення різноманітних речовин і закономірності перебігу хімічних процесів.

Основою сучасної хімії є атомно-молекулярне вчення. Воно пояснює будову та властивості речовин на мікроскопічному рівні, розкриваючи природу матерії, що нас оточує. Завдяки цьому вченню ми розуміємо, із чого складаються всі тіла, як відбуваються хімічні реакції та чому різні речовини мають такі різноманітні властивості.

### ***Основні положення атомно-молекулярного вчення***

1. Усі речовини складаються з молекул. Молекула – найдрібніша частинка речовини, що має її хімічні властивості.

2. Молекули складаються з атомів, які сполучаються між собою у певних співвідношеннях. Атом – найменша хімічно неподільна частинка хімічного елемента, що зберігає всі його хімічні властивості. Різним елементам відповідають різні атоми.

3. Атоми та молекули перебувають у безперервному русі; між ними діють сили притягання й відштовхування.

4. Молекули простих речовин складаються з однакових атомів, а молекули складних речовин – із різних.

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

6. Властивості молекул залежать не тільки від складу, а й від способу з'єднання атомів між собою.

Основними поняттями сучасної атомно-молекулярної теорії є: атом; молекула, хімічний елемент; проста та складна речовина.

**Атом** – це найдрібніша, електронейтральна, хімічно неподільна частинка речовини, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, що рухаються навколо нього. Атоми характеризуються своїми масами, розмірами, зарядом ядра та будовою електронних оболонок.

Ядро атома складається з протонів (частинки з позитивним зарядом) і нейтронів (частинки без електричного заряду). Сума протонів і нейтронів є масовим числом.

Електрон має дуже малий заряд, найменший, що існує в природі. Умовно заряд електрона дорівнює  $-1$ . Тоді заряд протона, що є таким самим за величиною, як і електрона, але протилежний за знаком – позитивним, дорівнює  $+1$ . Число протонів в атомі дорівнює числу електронів, тому атом електронейтральний.

Величина позитивного заряду ядра атома дорівнює числу протонів, які входять до його складу. Число протонів і електронів в атомі однакове, а нейтронів різне. Атоми, що мають однакове число електронів і протонів, але різне число нейтронів, називаються ізотопами.

Вид атомів із певним (однаковим) зарядом ядра **називають хімічним елементом**. Кожному хімічному елементу відповідає валентність. Валентність – здатність атомів елементів утворювати хімічні зв'язки. Кількісно валентність елемента характеризується числом атомів, які сполучені з одним атомом елемента в речовині, молекулі чи іоні. Якщо атом елемента завжди сполучається не більш ніж з одним таким самим чи іншим атомом, то він одновалентний (гідроген, натрій, калій). Якщо атом елемента сполучається з двома атомами одновалентного елемента (наприклад, гідрогену), то він є двовалентним ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), якщо з трьома – тривалентний і т.д.

**Молекула** – це найменша, електронейтральна частинка цієї речовини, що складається з атомів, яка здатна до самостійного існування. Хімічні властивості молекули визначаються її складом і хімічною будовою. Молекули характеризуються розмірами, масою, якісним (атомним) та кількісним складом, який описується за допомогою хімічних формул.

Атоми і молекули – частинки дуже малих розмірів. Це не дає змоги (ускладнює) використовувати абсолютні значення їхньої маси.

Наприклад, абсолютна маса атома гідрогену дорівнює:  $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг, а його радіус –  $0,53 \cdot 10^{-10}$  м. Тому в хімії, як і в інших природничих науках, у 1961 році прийнята єдина шкала відносних атомних мас атомів і молекул.

**Відносна атомна маса ( $A_r$ )** – відношення абсолютної маси атома до  $1/12$  маси атома  $^{12}\text{C}$ . Відносна атомна маса показує, у скільки разів маса цього атома більша за масу атома карбону. Значення відносних атомних мас елементів, якими користуються нині, наведені в Періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва.

Відносну атомну масу скорочено позначають  $A_r$  (індекс  $r$  – перша літера англійського слова *relative* – «відносний»). Відносні атомні маси хімічних елементів визначено досить точно, наприклад  $A_r(\text{O}) = 15,999$ ;  $A_r(\text{Mg}) = 24,305$ . Для виконання більшості розрахунків у хімії значення  $A_r$  заокруглюють до цілих чисел (для хлору зроблено виняток, його атомну масу округлено до десятих частинок  $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ . Заокруглені значення відносних атомних мас кисню і магнію відповіно дорівнюють:  $A_r(\text{O}) = 16$ ;  $A_r(\text{Mg}) = 24$ .

У сучасній періодичній системі елементів наведено середні значення відносних атомних мас елементів з урахуванням масових часток їхніх ізотопів, що зустрічаються в природі.

Молекули, як і атоми, є дуже дрібними частинками, тому для них зазвичай використовують не абсолютні, а відносні маси. Відносну масу молекули називають відносною молекулярною масою і позначають  $M_r$ .

**Відносна молекулярна маса ( $M_r$ )** – відношення абсолютної маси молекули до  $1/12$  частки маси атома ізотопу карбону  $^{12}\text{C}$ . Відносні маси є безрозмірними величинами.

Маса молекули дорівнює сумі мас атомів, які входять до її складу, тому відносна молекулярна маса дорівнює сумі відносних мас атомів, які утворюють цю молекулу.

На практиці молекулярні маси знаходять шляхом додавання атомних мас елементів, що входять до складу молекули цієї речовини, наприклад:

$$\begin{aligned}M_r(\text{H}_2\text{O}) &= A_r(\text{H}) \cdot 2 + A_r(\text{O}) = 1 \times 2 + 16 \times 1 = 18; \\M_r(\text{Al}_2\text{O}_3) &= A_r(\text{Al}) \cdot 2 + A_r(\text{O}) \cdot 3 = 27 \times 2 + 16 \times 3 = 102;\end{aligned}$$

$$Mr(\text{Ca}(\text{OH})_2) = Ar(\text{Ca}) \cdot 1 + Ar(\text{O}) \cdot 2 + Ar(\text{H}) \cdot 2 = 40 \times 1 + 16 \times 2 + 1 \times 2 = 74.$$

Ще одним важливим поняттям у хімії є іон. Іони є будівельними блоками багатьох речовин і беруть активну участь у різноманітних хімічних реакціях.

**Іони** (від грец. іон – «що йде»), одноатомні або багатоатомні частинки, що несуть електричний заряд. Позитивні іони називають катіонами (наприклад,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), а негативні – аніонами (наприклад,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

У світі, що нас оточує, постійно відбуваються різноманітні зміни. Деякі з них є фізичними процесами, що не змінюють склад речовини, як от танення льоду або кипіння води. Однак існують і більш глибокі перетворення, під час яких одні речовини перетворюються на інші з абсолютно новими властивостями. Ці процеси називаються хімічними реакціями. Отже, **хімічні реакції** – це взаємодії між окремими атомами, молекулами чи іонами. Розуміння сутності хімічних реакцій, їхніх ознак, типів та закономірностей є ключовим для вивчення хімії.

Умовним записом хімічної реакції є хімічне рівняння, яке записується за допомогою хімічних формул реагентів (вихідних речовин) і продуктів реакції (речовин, що утворюються), а також коефіцієнтів, що вказують на кількісне співвідношення між ними.

Для того щоб розуміти кількісні співвідношення між реагентами та продуктами в хімічних реакціях, користуються поняттям **кількості речовини**. За одиницю кількості речовини прийнято моль.

**Моль** – це така кількість речовини, яка містить таку кількість формульних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів та ін.), скільки міститься атомів у 12 г ізотопу карбону  $^{12}\text{C}$ . Кількість речовини позначається  $n$ , обраховується за формулою:

$$n(x) = \frac{N}{N_A},$$

де  $N$  – число атомів, молекул, іонів,  $N_A$  – стала Авогадро, яка дорівнює  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

Знаючи кількість речовини (кількість моль), визначають число структурних одиниць цієї речовини:

$$N = n(x) \cdot N_A.$$

Маса 1 моль структурних одиниць називається *молярною масою*. **Молярна маса речовини (M)** – це відношення маси  $m$  речовини до її кількості  $n$ . Молярну масу виражають у г/моль.

**Молярна маса чисельно дорівнює масі 1 моль речовини (у грамах) або відносній атомній, молекулярній чи формульній масі.**

Наприклад:

атомарний кисень –  $A_r(O) = 16,00$ ,  $M(O) = 16,00$  г/моль.

Молярна маса для будь-якої сполуки дорівнює її відносній молекулярній масі.

Наприклад, молекулярний водень:

$Mr(H_2) = A_r(H) \cdot 2 = 1 \times 2 = 2,00$ ,  $Mr(H_2) = M(H_2) = 2,00$  г/моль;

сульфатна кислота:  $Mr(H_2SO_4) = A_r(H) \cdot 2 + A_r(S) + A_r(O) \cdot 4 = 1 \times 2 + 32 \times 1 + 16 \times 4 = 98,00$ ,  $M(H_2SO_4) = 98,00$  г/моль.

## 1.2. Прості та складні речовини. Алотропія. Хімічні формули

Атоми за звичайних умов не можуть довго існувати в ізольованому стані (винятком є атоми гелію, неону, аргону). Вони сполучаються з такими самими чи іншими атомами; при цьому утворюють різні речовини.

Усі речовини поділяють на прості та складні (хімічні сполуки).

**Прості речовини** утворені атомами одного хімічного елемента і тому є формою його існування у вільному стані (наприклад, сірка, залізо, озон, алмаз).

Прості речовини є формою існування елементів у вільному стані, кожному елементу може відповідати кілька простих речовин (алотропних форм), що можуть розрізнятися за складом молекул (наприклад, для кисню – молекулярний кисень  $O_2$  і озон  $O_3$ ) або за кристалічними решітками (наприклад, для карбону – алмаз, графіт, карбін, фулерен). Це призводить до того, що алотропні форми простих речовин мають різні фізичні властивості. Проста речовина характеризується певною густиною, розчинністю, температурами плавлення та кипіння, кристалічною будовою.

**Складні речовини** – хімічні сполуки, що утворюються з атомів різних хімічних елементів і можуть мати склад постійний (стехіометричні

сполуки або дальтоніди) або змінний у деяких межах (нестехіометричні сполуки або бертоліди).

Якісний та кількісний склад хімічних сполук зображають за допомогою хімічних формул.

**Хімічна формула** – це запис складу речовин за допомогою хімічних символів елементів та індексів (чисел), що вказують на кількість атомів кожного елемента. Вона показує, із яких елементів складається ця речовина і скільки атомів кожного елемента входить до складу її молекули.

Хімічна формула дає змогу розрахувати молекулярну масу речовини, а також вагові та відсоткові співвідношення елементів, що входять до її складу.

Існує певний порядок запису елементів у хімічних формулах.

Для бінарних неорганічних сполук (що складаються з двох елементів) зазвичай спочатку пишуть символ більш електропозитивного елемента (зазвичай металу), а потім – більш електронегативного (зазвичай неметалу).

Наприклад: натрій хлорид – NaCl, кальцій оксид – CaO, магній бромід – MgBr<sub>2</sub>.

Щоб скласти хімічну формулу речовини за валентністю елементів, які входять до її складу, потрібно:

–записати хімічні символи елементів і позначити валентність кожного з них римською цифрою;

–знайти найменше спільне кратне чисел, що відображають валентність;

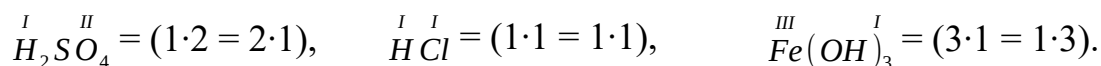
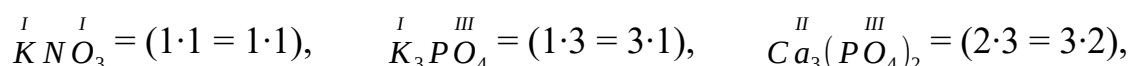
–поділити найменше спільне кратне на валентність кожного елемента й отримане число як індекс прописати до символу елемента.

Наприклад: алюміній(III)оксид, спершу записуємо формули хімічних елементів: AlO. Розставляємо над хімічними елементами їх валентність:  $\overset{III}{Al} \overset{II}{O}$ . Найменшим спільним кратним для валентності III і II є число 6. Ділимо число 6 на валентність кожного хімічного елемента і

числове значення записуємо як індекс:  $\overset{III}{Al}_2 \overset{II}{O}_3$ .

Формули неорганічних речовин, які складаються з багатозарядних іонів, визначають відповідно до правила: добуток валентності на число

катіонів (сумарне число валентностей) дорівнює добутку валентності на число аніонів, що входять до складу молекули речовини. Наприклад:



Отже, для написання формул слід керуватися валентністю елементів та зарядами іонів, щоб забезпечити електронейтральність сполуки (загальний позитивний заряд має дорівнювати загальному негативному заряду в іонних сполуках).

Хімічна формула сполуки несе в собі інформацію не лише про якісний склад (які елементи входять до її складу), але й про кількісне співвідношення атомів кожного елемента. На основі хімічної формули ми можемо розрахувати масові частки елементів, які показують, який відсоток від загальної маси сполуки припадає на кожен елемент. **Розрахунки масових часток елементів** у речовині виконують, використовуючи формулу:

$$W_{el.} = \frac{n \cdot A_r}{M_r},$$

де  $W_{el.}$  – масова частка елемента (в частках одиниці);

$n$  – число атомів елемента;

$A_r$  – відносна атомна маса елемента;

$M_r$  – відносна молекулярна маса речовини.

### 1.3. Основні закони хімії

Становлення хімії як точної науки було нерозривно пов'язане з відкриттям і формулюванням основних хімічних законів у XVIII–XIX століттях. Праці таких видатних вчених, як Ломоносов, Пруст, Дальтон, Авогадро, заклали міцний фундамент для подальшого розвитку хімічної науки, підтвердили атомно-молекулярне вчення – основу всієї хімії.

**Закон збереження маси речовин.** М.В.Ломоносов спочатку теоретично (1748 р.), а потім експериментально обґрунтував закон збереження маси речовин. Пізніше французький хімік А.Л.Лавуазьє, вивчивши деякі реакції окиснення металів, дійшов тих самих висновків, що й Ломоносов, і незалежно від нього сформулював цей закон.

На сьогодні **закон збереження маси речовин** формулюється так: **маса речовин, які вступають у реакцію, дорівнює масі речовин, які утворюються внаслідок реакції.**

З погляду атомно-молекулярного вчення цей закон пояснюється таким чином: маса речовин є сумою мас складових їх атомів. Оскільки в хімічних реакціях самі атоми не змінюються й не змінюється їх загальна кількість, то зберігається постійною і відповідна їм маса.

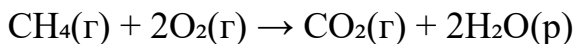
**Приклад:**

У закритій посудині відбувається реакція горіння метану (CH<sub>4</sub>) в кисні (O<sub>2</sub>).

**Реагенти:**

- метан (CH<sub>4</sub>): 16 грамів,
- кисень (O<sub>2</sub>): 64 грами.

**Хімічне рівняння реакції:**



**Пояснення:**

Згідно з хімічним рівнянням, одна молекула метану реагує з двома молекулами кисню, утворюючи одну молекулу вуглекислого газу та дві молекули води.

**Розрахунок мас:**

- Молярна маса метану:

$$M(\text{CH}_4) = A_r(\text{C}) + A_r(\text{H}) \cdot 4 = 12 + 1 \cdot 4 = 16 \text{ г/моль.}$$

Отже, 16 грамів метану – це 1 моль.

- Молярна маса кисню:

$$M(\text{O}_2) = A_r(\text{O}) \cdot 2 = 2 \cdot 16 = 32 \text{ г/моль.}$$

Отже, 64 грами кисню – це 2 молі.

- Молярна маса вуглекислого газу:

$$M(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) \cdot 1 + A_r(\text{O}) \cdot 2 = 12 + 2 \cdot 16 = 44 \text{ г/моль.}$$

Отже, 1 моль CO<sub>2</sub> має масу 44 грами.

- Молярна маса води:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = A_r(\text{H}) \cdot 2 + A_r(\text{O}) \cdot 1 = 2 \cdot 1 + 16 (\text{O}) = 18 \text{ г/моль.}$$

Отже, 2 молі H<sub>2</sub>O мають масу 2 · 18 = 36 грамів.

Маса реагентів:

Маса метану + маса кисню = 16 г + 64 г = 80 грамів

Маса продуктів реакції:

Маса вуглекислого газу + маса води = 44 г + 36 г = 80 грамів

Висновок:

Як бачимо, загальна маса реагентів (80 грамів) дорівнює загальній масі продуктів реакції (80 грамів). Це підтверджує закон збереження маси речовини, який стверджує, що під час хімічної реакції маса речовин не змінюється. Атоми не зникають і не утворюються заново, а лише перегруповуються, утворюючи нові сполуки.

**Закон сталості складу.** Узагальнивши чисельні експериментальні дані, французький вчений Ж.Л.Пруст сформулював у 1808 році закон сталості складу: *будь-яка чиста речовина молекулярної структури, незалежно від способу її отримання, має сталий якісний і кількісний склад.*

За відсутності молекулярної структури її склад залежить від умов отримання й попередньої обробки.

Візьмемо наприклад способи отримання аміаку:

–прямий синтез з простих речовин:  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ;

–розклад амонійних солей:  $(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O$ ;

–дія кислот на нітриди активних металів:  $NaN_3 + 3H_2O \rightarrow 3NaOH + NH_3$ .

Незалежно від способів отримання склад молекули аміаку завжди постійний та незмінний – на атом азоту припадає три атоми гідрогену.

На сьогодні відомий цілий ряд речовин, які мають не молекулярну структуру: оксидів, карбідів, сульфідів, нітридів, силіцидів та інших кристалічних неорганічних сполук. Їх склад залежить від умов отримання. Так, оксид титану насправді має склад від  $TiO_{0,7}$  до  $TiO_{1,3}$ . Він являє собою фазу, яка складається з величезного числа атомів (порядку сталої Авогадро), яка і визначає властивості цієї сполуки. У молекулі ж аміаку, яка складається тільки з чотирьох атомів, унеможлиблюється зміна складу.

Таким чином, існують сполуки постійного та змінного складу. Академіком М.С. Курнаковим запропоновано перші назвати *дальтонідами* (у пам'ять англійського хіміка Джона Дальтона), а другі

– **бертолідами** (на честь французького хіміка К.Л. Бертолле, який передбачив такі сполуки). Склад дальтонідів виражається простими формулами із цілочисельними стехіометричними індексами, наприклад  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ .

Склад бертолідів змінюється і не відповідає стехіометричним відношенням; у бертолідів – дробові стехіометричні індекси.

**Закон еквівалентів.** У хімії часто виникає потреба визначати масові співвідношення між речовинами, що реагують. Закон еквівалентів є потужним інструментом для таких розрахунків, особливо у випадках, коли стехіометричні коефіцієнти в хімічному рівнянні невідомі або складні.

Закон еквівалентів (1792 р. І. Ріхтер): **маси речовин, які беруть участь у реакціях, співвідносяться між собою як їх еквіваленти.**

Математичний запис закону еквівалентів:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} ,$$

де  $m_1$  та  $m_2$  – маси реагуючих речовин,  $E_1$  та  $E_2$  – молярні маси еквівалентів реагуючих речовин.

**Хімічний еквівалент елемента** – це така його кількість, яка з'єднується з одним молем атомів гідрогену або заміщує таку ж кількість гідрогену в сполуках.

Наприклад, у сполуках  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  на 1 моль атомів гідрогену припадає 1 моль атомів хлору, 1/2 моля атомів оксигену, 1/3 моля атомів нітрогену, 1/4 моля атомів карбону.

Виходячи з визначення, розмірністю еквівалента чи кількості речовини буде моль, а еквівалент для гідрогену буде 1 моль атомів. У сполуках же  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  еквівалент хлору, оксигену, нітрогену, карбону дорівнює відповідно 1 моль, 1/2 моля, 1/3 моля, 1/4 моля. Еквівалент елемента (в молях) в сполуці легко розрахувати за формулою:

$$z = \frac{1}{B} ,$$

де  $z$  – еквівалент елемента,  $B$  – валентність елемента в сполуці.

Кількість речовини, яка відповідає одному еквіваленту, має певну масу.

**Молярна маса еквівалента елемента** ( $E_{\text{елем}}$ ) в сполуці чисельно дорівнює відношенню його атомної маси до його валентності в хімічній сполуці або до кількості електронів, які приєднуються або від'єднуються в окисно-відновному процесі:

$$E_{\text{елем}} = \frac{Ar}{B},$$

де  $E_{\text{елем}}$  – еквівалентна маса елемента,  $Ar$  – атомна маса елемента,  $B$  – валентність елемента.

Молярна маса еквівалента елемента виражається в грамах на моль (г/моль).

Так за наведеними вище формулами еквівалентні маси хлору, кисню, нітрогену, карбону відповідно рівні:

$$E(\text{Cl}) = 35,5/1 = 35,5 \text{ г/моль};$$

$$E(\text{O}) = 16/2 = 8 \text{ г/моль};$$

$$E(\text{N}) = 14/3 = 4,66 \text{ г/моль};$$

$$E(\text{C}) = 12/4 = 3 \text{ г/моль}.$$

В обчисленнях також можна використовувати молярні об'єми еквівалентів газоподібних реагентів.

Молярний об'єм еквівалента гідрогену – це об'єм, який займає один моль еквівалентів газоподібного водню за нормальних умов (н.у.). Молярний об'єм еквівалента гідрогену дорівнює 11,2 л/моль, а кисню – 5,6 л/моль.

Поняття про еквіваленти й еквівалентні маси поширюється також і на складні речовини.

**Еквівалентом хімічної речовини** називається така кількість речовини (у молях), яка відповідає одному молю атомів гідрогену в обмінних реакціях або одному електрону в окисно-відновних реакціях.

В окисно-відновних реакціях еквівалентна маса окисника чи відновника визначається числом електронів, які приєднуються або віддаються.

Визначення молярних мас еквівалентів різних хімічних сполук:

–*молярна маса еквівалента оксиду* ( $E_{\text{окс}}$ ) визначається як відношення молекулярної маси оксиду ( $M_{\text{окс}}$ ) до добутку валентності елемента ( $B$ ), що утворює оксид, на його кількість ( $n$ ):

$$E_{\text{окс}} = \frac{M_{\text{окс}}}{n \cdot B}.$$

Приклад:

$$E (K_2O) = \frac{Ar(K) \cdot 2 + Ar(O) \cdot 1}{n \cdot B};$$

$$E (K_2O) = \frac{39 \cdot 2 + 16}{2 \cdot 1} = \frac{94}{2} = 47 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

– *молярна маса еквівалента кислоти* ( $E_{\text{кисл}}$ ) визначається як відношення молекулярної маси кислоти ( $M_{\text{кисл}}$ ) до основності кислоти ( $z$ ), тобто кількості атомів гідрогену:

$$E_{\text{кисл}} = \frac{M_{\text{кисл}}}{z}.$$

Приклад:

$$\begin{aligned} E (H_2SO_4) &= \frac{Ar(H) \cdot 2 + Ar(S) + Ar(O) \cdot 4}{z} = \\ &= \frac{1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4}{2} = \frac{98}{2} = 49 \frac{\text{г}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

Потрібно врахувати, що основність кислоти визначається за конкретною реакцією. Наприклад:

$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$  – основність кислоти в цій реакції дорівнює 1;

$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$  – основність кислоти в цій реакції дорівнює 2;

– **молярна маса еквівалента основи** ( $E_{осн}$ ) визначається як відношення молекулярної маси основи ( $M_{осн}$ ) до її кислотності ( $Z$ ), тобто кількості гідроксогруп:

$$E_{осн} = \frac{M_{осн}}{Z}.$$

Приклад:

$$\begin{aligned} E(Ca(OH)_2) &= \frac{Ar(Ca) + Ar(O) \cdot 2 + Ar(H) \cdot 2}{Z} = \\ &= \frac{40 + (16 + 1) \cdot 2}{2} = \frac{74}{2} = 37 \frac{г}{моль}. \end{aligned}$$

Кислотність основи визначається за рівнянням реакції. Наприклад:  
 $Ca(OH)_2 + HCl = Ca(OH)Cl + H_2O$  – кислотність гідроксиду кальцію в даній реакції дорівнює 1;

$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$  – кислотність гідроксиду кальцію в даній реакції дорівнює 2;

– **молярна маса еквівалента солі** ( $E_{солі}$ ) визначається як відношення молекулярної маси солі ( $M_{солі}$ ) до добутку валентності металу ( $B$ ) на його кількість ( $n$ ):

$$E_{солі} = \frac{M_{солі}}{n \cdot B}.$$

Приклад:

$$\begin{aligned} E(CaSO_4) &= \frac{Ar(Ca) + Ar(S) + Ar(O) \cdot 4}{n \cdot B} = \\ &= \frac{40 + 32 + 16 \cdot 4}{1 \cdot 2} = \frac{136}{2} = 68 \frac{г}{моль}. \end{aligned}$$

**Закони газового стану.** Газоподібний стан речовини є одним із трьох основних агрегатних станів і характеризується значною відстанню між частинками (молекулами або атомами), їхнім безперервним хаотичним рухом та слабкими силами взаємодії. Поведінка газів підпорядковується низці емпірично встановлених закономірностей,

відомих як закони газового стану. Розуміння цих законів є ключовим для вивчення термодинаміки, хімічної кінетики, а також для багатьох технічних застосувань.

Закон Авогадро є одним із законів газового стану, що встановлює важливий зв'язок між об'ємом газу та кількістю частинок, які він містить. Цей закон був відкритий у 1811 р. італійським фізиком А.Авогадро і має таке формулювання: **однакові об'єми різних газів за однакових умов (тиск, температура) містять однакову кількість частинок.**

Із закону Авогадро випливають кілька важливих наслідків:

1) один моль будь-якого газу за нормальних умов (0 °С і 101,3 кПа) займає приблизно однаковий об'єм, який називається **молярним об'ємом** і становить близько **22,4 літра**;

2) за однакових умов об'єм газу прямо пропорційний кількості речовини (кількості молів):

$$n = \frac{V}{V_m},$$

де  $n$  – кількість речовини,  $V$  – об'єм газу,  $V_m$  – молярний об'єм газів;

3) відносна густина одного газу за іншим дорівнює відношенню їхніх молярних мас:

$$\frac{M_1}{\rho_1} = \frac{M_2}{\rho_2}.$$

**Відносна густина** – це відношення маси 1 л газу до маси 1 л іншого відомого газу (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ін.).

$$D = \frac{M_1}{M_2},$$

де  $D$  – відносна густина відомого газу;  $M_1$  – молекулярна маса невідомого газу;  $M_2$  – молекулярна маса газу, за яким визначається відносна густина.

Закон Авогадро дає змогу також встановити сталість числа молекул у молі газоподібної речовини, названу сталою Авогадро:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Узагальненням всіх газових законів є **рівняння стану ідеального газу**. Стан ідеального газу за умов, які відрізняються від нормальних, описує рівняння Клапейрона:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} = R,$$

де  $P_0, V_0, T_0$  – це тиск, об'єм і температура відповідно, взяті за нормальних умов;  $R$  – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль×К)).

Для визначення молекулярних мас газів у нестандартних умовах використовується **рівняння Менделєєва – Клапейрона**:

$$pV = \frac{mRT}{M}.$$

Рівняння Менделєєва – Клапейрона показує, що для певної кількості ідеального газу добуток тиску на об'єм прямо пропорційний абсолютній температурі. Коефіцієнтом пропорційності є кількість речовини, помножена на універсальну газову сталу.

Це рівняння широко використовується для:

- розрахунку одного з параметрів газу ( $P, V, n$  або  $T$ ), якщо відомі інші три;
- визначення кількості речовини газу за відомих тиску, об'єму та температури;
- порівняння станів ідеального газу за різних умов;
- вивчення термодинамічних процесів, що відбуваються з ідеальними газами.

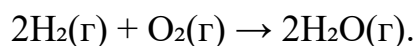
Рівняння Менделєєва – Клапейрона є справедливим для ідеальних газів, поведінка яких добре наближається до поведінки реальних газів за не дуже високих тисків і не дуже низьких температур. За умов високих тисків або низьких температур взаємодія між молекулами газу стає значною, тож рівняння для ідеального газу може давати значні відхилення від експериментальних даних. Для опису поведінки реальних газів

використовуються більш складні рівняння стану, наприклад рівняння Ван дер Ваальса.

Під час роботи з хімічними реакціями, де реагентами або продуктами є гази, часто виникає потреба визначати об'ємні співвідношення між ними. Закон об'ємних відношень газів, який був сформульований 1808 р. Гей-Люссаком, надає простий та зручний спосіб для таких розрахунків, базуючись на експериментально встановлених закономірностях.

Закон об'ємних відношень газів: *об'ємні відношення газів у реакціях відносяться між собою як прості цілі числа.*

Розглянемо реакцію утворення води з водню та кисню:



Якщо ми візьмемо 2 літри водню й 1 літр кисню (за однакових температури та тиску), то внаслідок реакції утвориться 2 літри водяної пари (за тих же умов).

Співвідношення об'ємів реагуючих газів (водень до кисню) становить 2:1, а співвідношення об'ємів водню до водяної пари становить 2:2 або 1:1. У всіх випадках ми бачимо прості цілі числа.

### Запитання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте основні положення атомно-молекулярного вчення.
2. Дайте визначення таким поняттям: атом, молекула, хімічний елемент, проста і складна речовина.
3. Що таке еквівалент, сформулюйте закон еквівалентів, наведіть його математичний запис.
4. У чому полягає фундаментальне значення закону збереження маси?
5. У чому суть закону сталості складу? За якою ознакою можна віднести ту чи іншу сполуку до дальтонідів або до бертолідів?
6. Сформулюйте закон Авогадро і його наслідки.
7. Наведіть значення тиску й температури в різних одиницях вимірювання, які об'єднують спільною назвою «нормальні умови».

## Тема 2. БУДОВА АТОМІВ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

### 2.1. Будова атома. Теорія Нільса Бора

Протягом століть людство прагнуло розгадати фундаментальну природу матерії, з якої складається навколишній світ. Одним із найважливіших досягнень у цьому напрямі стало відкриття та детальне вивчення атома – базової структурної одиниці хімічних елементів, яка визначає їхні властивості. Розуміння будови атома не лише розкрило глибоку внутрішню організацію матерії, але й стало фундаментом для розвитку сучасної хімії, фізики, матеріалознавства та багатьох інших наукових і технологічних галузей. Будова атома є ключовою для розуміння принципів, що лежать в основі хімічних реакцій, властивостей речовин і взаємодії світла з матерією, відкриваючи безмежні можливості для наукових досліджень та практичних застосувань.

На початку ХХ століття панівна модель атома, запропонована Дж.Томсоном, уявляла його як позитивно заряджену сферу, в якій рівномірно розподілені негативно заряджені електрони («пудингова» модель). Однак дослідження, проведені під керівництвом Ернеста Резерфорда, докорінно змінило уявлення. Експерименти Е. Резерфорда з розсіювання альфа-частинок на тонкій золотій фользі у 1909–1911 роках призвели до революційного відкриття. Більшість альфа-частинок проходили крізь фольгу, майже не відхиляючись, але деякі відхилялися на значні кути, а окремі навіть відбивалися назад. Це свідчило про існування в атомі дуже малого за розміром, але масивного та позитивно зарядженого ядра, у якому зосереджена майже вся маса атома. Негативно заряджені електрони, за моделлю Резерфорда, оберталися навколо ядра на великій відстані, подібно до планет навколо Сонця.

Ядерна модель Резерфорда стала значним кроком у розумінні будови атома, але вона мала певні недоліки, зокрема не могла пояснити стабільність атома та дискретні спектри випромінювання атомів.

Після відкриття субатомних частинок (електронів, протонів і нейтронів) та планетарної моделі атома Резерфорда виникла потреба в поясненні стабільності атомів та їхніх спектрів випромінювання. У 1913 році данський фізик Нільс Бор запропонував свою теорію будови атома, яка стала важливим кроком у розвитку квантової механіки.

Основні положення теорії Бора:

1. Електрони обертаються навколо ядра лише по певних стаціонарних орбітах (енергетичних рівнях), не випромінюючи енергії. На відміну від класичної електродинаміки, яка передбачала б втрату енергії електроном, що рухається з прискоренням по коловій орбіті, Бор постулював існування дозволених орбіт із фіксованою енергією.

2. Кожна стаціонарна орбіта відповідає певному дискретному значенню енергії електрона. Електрони на ближчих до ядра орбітах мають меншу енергію, а на віддалених – більшу. Ці енергетичні рівні квантовані, тобто електрон може перебувати лише на одному із цих рівнів і не може займати проміжне положення.

3. Перехід електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу супроводжується поглинанням або випромінюванням кванта енергії (фотона). З переходом на вищий енергетичний рівень (далі від ядра) атом поглинає енергію, яка дорівнює різниці енергій між цими рівнями. З переходом на нижчий енергетичний рівень (ближче до ядра) атом випромінює енергію у вигляді фотона, енергія якого також дорівнює різниці енергій між рівнями.

З відомих елементарних частинок, які визначають властивість елемента, найбільш важливими є **протони, нейтрони, електрони та позитрони** (табл.2.1).

Таблиця 2.1

**Відносна маса і заряд елементарних частинок**

Елементарна частинка	Заряд	Маса, в.о.
Нейтрон, $n$	–	1
Протон, $p$	+1	1
Електрон, $e^-$	–1	1/1840
Позитрон, $e^+$	+1	1/1840

**Протони ( $p$ )** – це частинки, які мають масу, що дорівнює 1 (1 вуглецева одиниця, в.о.), та елементарний позитивний заряд величиною у  $4,8 \times 10^{-10}$  електростатичних одиниць.

**Нейтрони ( $n$ )** – це частинки, що не мають заряду, але мають масу, яка дорівнює 1 в.о.

**Електрони ( $e^-$ )** – частинки, які мають негативний електричний заряд, рівний за величиною заряду протона, і масу, рівну 1/1840 частині маси протона ( $9,1 \times 10^{-28}\text{Г}$ ).

**Позитрони ( $e^+$ )** – частинки, які мають позитивний заряд, рівний за величиною заряду електрона, і такої ж величини масу.

Позитивний заряд ядра визначається кількістю протонів у ядрі та дорівнює порядковому номеру елемента в Періодичній системі Д.І.Менделєєва.

Враховуючи кількісні характеристики протонів і нейтронів, їх записують за допомогою символів:  ${}^1_1p$ ,  ${}^1_0n$ . Верхній індекс позначає масу частинки, нижній – її заряд.

Оскільки атом це електронейтральна частинка, він має таку ж саму кількість негативно заряджених частинок – електронів, як і протонів. Електрони безперервно обертаються навколо ядра по орбітах, які розташовані на енергетичних рівнях і підрівнях.

Хімічні елементи відрізняються один від одного кількістю елементарних частинок, з яких складається атом. Електрони утворюють так звану **електронну оболонку атома**. Так, найпростіший хімічний елемент водень можна уявити як елемент, що має позитивно заряджене ядро (+1), навколо якого обертається один електрон (-1) (рис. 2.1).

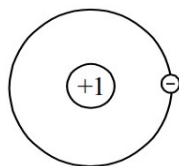


Рис. 2.1. Ядерна модель будови атома водню

Електрони утримуються в атомі на певній відстані від ядра завдяки дії двох сил: сили електростатичного тяжіння ядра, яка утримує їх в позитивному електричному полі, та відцентрової сили, що виникає внаслідок обертання електрона навколо ядра з величезною швидкістю. Рівновага цих двох сил не дає можливості електрону впасти на ядро або відірватись від атома.

Постійно рухаючись, електрони заповнюють певну частину простору навколо ядра, утворюючи електронну оболонку атома, яка складається з енергетичних рівнів та підрівнів.

Максимальна кількість електронів, які можуть бути на енергетичному рівні, визначається за формулою:

$$N = 2n^2,$$

де  $N$  – максимальна кількість електронів,  $n$  – порядковий номер енергетичного рівня.

Наприклад: для елементів першого періоду, першого енергетичного рівня  $n = 1$  значення  $N = 2 \cdot 1^2 = 2$ , отже, на цьому енергетичному рівні може перебувати максимум два електрони, тож у першому періоді максимум може бути 2 елементи, які містять відповідно один і два електрони.

Для другого енергетичного рівня –  $N = 2 \cdot 2^2 = 8$  електронів, отже, 8 хімічних елементів перебувають у другому періоді.

На третьому енергетичному рівні  $N = 2 \cdot 3^2 = 18$  електронів, проте у третьому періоді перебувають 8 елементів, що вказує на неповне заповнення енергетичного рівня елементами цього періоду.

Під час обертання на найближчому до ядра рівні електрон не випромінює енергію і атом перебуває у так званому *нормальному (незбудженому) стані*.

Електрони можуть переходити на більш високий енергетичний рівень у разі одержання енергії ззовні в кількості, яка відповідає різниці енергій рівнів. Наприклад, для переходу з рівня 1 на рівень 2 різниця енергії становить:

$$\Delta E = E_2 - E_1.$$

Атом, у якому електрон перейшов на більш високий енергетичний рівень, перебуває у так званому *збудженому стані*. За зворотного переходу електрона на попередній рівень енергія його випромінюється і атом знову переходить у нормальний (незбуджений) стан.

Відповідно до цих уявлень електронна оболонка атома заповнюється електронами поступово, починаючи з першого рівня.

## 2.2. Квантові числа як характеристика стану електрона в атомі, межі їх змін

Розташовуючись на різній відстані від ядра, електрони утворюють електронні шари, які називають *енергетичними рівнями*. Для повної характеристики квантового стану електрона в атомі використовується набір із чотирьох квантових чисел: головне, орбітальне (або азимутальне), магнітне та спінове. Кожне із цих чисел несе певну інформацію про властивості електрона й атомної орбіталі, яку він займає, і має свої певні межі зміни, зумовлені фундаментальними принципами квантової механіки. Розуміння цих квантових чисел є ключовим для опису електронної конфігурації атомів, їхніх хімічних властивостей і поведінки в магнітних полях.

**Головне квантове число ( $n$ )** – це перше із чотирьох квантових чисел, які описують стан електрона в атомі. Воно є натуральним числом і визначає:

*енергію електрона* – головне квантове число є основним фактором, що визначає енергію електронного рівня. Чим більше значення  $n$ , тим вищий енергетичний рівень і тим далі електрон перебуває від ядра. Енергія електрона є від'ємною величиною, і її абсолютне значення зменшується зі збільшенням  $n$ , тобто електрон стає менш зв'язаним з ядром;

*розмір електронної орбіталі (електронної хмари)* – зі збільшенням головного квантового числа зростає середній радіус орбіталі, тобто електронна хмара стає більшою і електрон проводить більше часу далі від ядра;

*електронну оболонку* – електрони з однаковим значенням головного квантового числа утворюють електронну оболонку. Оболонки позначаються також літерами:

- $n = 1$  – К-оболонка,
- $n = 2$  – L-оболонка,
- $n = 3$  – M-оболонка,
- $n = 4$  – N-оболонка,
- $n = 5$  – O-оболонка,

$n = 6$  – Р-оболонка,

$n = 7$  – Q-оболонка;

**номер періоду** – максимальне значення головного квантового числа для електронів в атомі елемента відповідає номеру періоду, в якому цей елемент розташований у періодичній системі.

Таким чином, головне квантове число є характеристикою енергетичного стану електрона в атомі та визначає його перебування на певному енергетичному рівні (електронній оболонці).

**Орбітальне квантове число ( $l$ )**, також відоме як **побічне квантове число**, є другим із чотирьох квантових чисел, які описують стан електрона в атомі. Воно визначає:

**форму атомної орбіталі (електронної хмари)** – різні значення  $l$  відповідають різним формам просторового розподілу ймовірності знаходження електрона:

$l = 0$  відповідає s-орбіталі, яка має сферичну форму;

$l = 1$  відповідає p-орбіталі, яка має форму об'ємної вісімки (гантелі);

$l = 2$  відповідає d-орбіталі, яка має складнішу форму, часто у вигляді чотирилистника або гантелі з кільцем;

$l = 3$  відповідає f-орбіталі, яка має ще складнішу форму.

Існують також орбіталі з  $l = 4$  (g),  $l = 5$  (h) і так далі, але вони зазвичай не заповнюються в основних станах атомів;

**енергетичний підрівень** – у багатоелектронних атомах електрони з однаковим головним квантовим числом ( $n$ ), але різними орбітальними квантовими числами ( $l$ ) мають дещо різну енергію. Сукупність орбіталей з однаковими значеннями  $n$  і  $l$  утворює **енергетичний підрівень**.

Орбітальне квантове число може набувати цілих значень від 0 до  $n-1$ , де  $n$  – головне квантове число.

Для  $n = 1$ ,  $l$  може бути лише 0 (1s-підрівень).

Для  $n = 2$ ,  $l$  може бути 0 (2s-підрівень) або 1 (2p-підрівень).

Для  $n = 3$ ,  $l$  може бути 0 (3s-підрівень), 1 (3p-підрівень) або 2 (3d-підрівень) і так далі.

Кожному значенню  $l$  відповідає буквене позначення підрівня:

$l = 0$  позначається як **s**,

$l = 1$  позначається як **p**,

$l = 2$  позначається як **d**,

$l = 3$  позначається як **f**,

$l = 4$  позначається як **g**,

$l = 5$  позначається як **h**.

Таким чином, орбітальне квантове число є важливою характеристикою стану електрона в атомі, визначаючи форму його орбіталі та впливаючи на його енергію в багатоелектронних атомах.

**Магнітне квантове число ( $m$  або  $ml$ )**, це третє із чотирьох квантових чисел, які описують стан електрона в атомі. Воно визначає:

*кількість атомних орбіталей на певному підрівні* – для заданого значення орбітального квантового числа  $l$  існує  $2l + 1$  можливих значень магнітного квантового числа, що відповідає  $2l + 1$  орбіталям з різною просторовою орієнтацією;

*просторову орієнтацію атомної орбіталі в магнітному полі.*

Для  $l = 0$  (s-орбіталь) існує  $2(0) + 1 = 1$  значення  $ml$  (0), тобто одна s-орбіталь.

Для  $l = 1$  (p-орбіталь) існує  $2(1) + 1 = 3$  значення  $ml$  ( $-1, 0, +1$ ), тобто три p-орбіталі (px, py, pz).

Для  $l = 2$  (d-орбіталь) існує  $2(2) + 1 = 5$  значень  $ml$  ( $-2, -1, 0, +1, +2$ ), тобто п'ять d-орбіталей.

Для  $l = 3$  (f-орбіталь) існує  $2(3) + 1 = 7$  значень  $ml$  ( $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ ), тобто сім f-орбіталей.

Магнітне квантове число може набувати будь-яких цілих значень від  $-l$  до  $+l$ , включно з нулем:

$$ml = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

Таким чином, магнітне квантове число визначає кількість орбіталей на певному енергетичному підрівні та їхню орієнтацію в просторі, особливо важливу під час розгляду поведінки атомів у магнітних полях.

**Спінове квантове число ( $m_s$ )** – це четверте й останнє з набору квантових чисел, які повністю описують квантовий стан електрона в атомі. На відміну від головного, орбітального та магнітного квантових чисел, які є наслідком розв'язку рівняння Шредінгера, спінове квантове число є внутрішньою квантовою характеристикою електрона, яка не має класичного аналога.

Електрон в атомі поводить себе так, ніби він обертається навколо власної осі, створюючи власний механічний момент імпульсу, який називається спіном. Цей спін також квантується.

Оскільки електрон є зарядженою частинкою, його обертання (спін) створює власний магнітний момент. Цей магнітний момент може мати

два можливі напрями відносно зовнішнього магнітного поля. Тому спінове квантове число може набувати лише два значення:

+1/2 (часто позначається як «спін-вверх» або стрілкою вгору ↑)

-1/2 (часто позначається як «спін-вниз» або стрілкою вниз ↓)

Ці два значення спінового квантового числа відповідають двом можливим орієнтаціям власного магнітного моменту електрона в просторі.

Спінове квантове число не залежить від значень інших квантових чисел ( $n, l, m_l$ ).

### **2.3. Багатоелектронні атоми. Принцип Паулі. Правило Хунда. Правила Клечковського**

На відміну від атома водню, який має лише один електрон, багатоелектронні атоми містять більше одного електрона. Взаємодія між цими електронами (електрон-електронне відштовхування) та їхня взаємодія з ядром значно ускладнюють опис їхньої електронної структури. Енергія електронів у багатоелектронних атомах залежить не лише від головного квантового числа ( $n$ ), але й від орбітального квантового числа ( $l$ ). Для визначення електронної конфігурації багатоелектронних атомів використовуються певні правила.

***Принцип Паулі***, який формулюється так: ***в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел.***

Згідно з принципом Паулі, кожен електрон в атомі повинен мати унікальний набір чотирьох квантових чисел. Це означає, що якщо два електрони мають однакові значення  $n, l$  і  $m$  (тобто перебувають на тій самій орбіталі), то вони обов'язково повинні відрізнятися значенням спінового квантового числа. Інакше кажучи, на одній атомній орбіталі може перебувати не більше двох електронів і ці електрони повинні мати протилежні спіни.

За цим принципом можна розрахувати максимальне число електронів на орбіталі, підрівні, рівні. Так, на  $s$ -орбіталі не може бути більш ніж 2, на  $p$ -орбіталі – 6, на  $d$ -орбіталі – 10 електронів. Звідси, максимальне число електронів, яке може бути на першому енергетичному рівні – 2, на другому енергетичному рівні – 8, на третьому – 18 і т.д.

Наприклад, перший енергетичний рівень ( $n=1$ ) має лише одну  $s$ -орбіталь ( $l=0, m_l=0$ ), яка може вмістити максимум два електрони з протилежними спінами. Другий енергетичний рівень ( $n=2$ ) має одну  $s$ -орбіталь ( $l=0, m_l=0$ ) та три  $p$ -орбіталі ( $l=1, m_l=-1, 0, 1$ ), тому він може вмістити максимум  $2+(3 \times 2)=8$  електронів.

**Правило Хунда.** Воно стосується заповнення електронами еквівалентних орбіталей. Для складання електронних формул атомів елементів ми повинні пам'ятати, що число електронів дорівнює позитивному заряду ядра, тобто порядковому номеру елемента. Позначаючи енергетичні рівні числами відповідно до головного квантового числа, підрівні – літерами латинського алфавіту ( $s, p, d, f$ ), а число електронів на підрівні у вигляді показника ступеня над підрівнем, одержимо електронну формулу атома.

Наприклад, елемент гідроген (H) має у ядрі один протон (тобто заряд ядра  $+1$ ), відповідно навколо ядра на  $s$ -підрівні першого рівня обертається один електрон  $1s^1$ ; у гелію (He) заряд ядра  $+2$  і навколо ядра обертаються два електрони  $He 1s^2$ .

Це максимальна кількість електронів, яка може бути на першому рівні і, зокрема, на  $s$ -підрівні. Отже, перший період періодичної системи не може мати більше ніж два елементи.

Зі збільшенням порядкового номера елементів збільшуватиметься як позитивний заряд ядра, так і кількість електронів, що обертаються навколо нього. Але ці електрони вже будуть заповнювати підрівні наступного енергетичного рівня. Так, елемент літій вже матиме один електрон на підрівні  $2s$  – порядковий номер літію в Періодичній системі Д.І. Менделєєва – 3,  $Li 1s^2 2s^1$ , а берилій – два електрони на підрівні  $2s$  – порядковий номер берилію – 4,  $Be 1s^2 2s^2$ .

Після завершення підрівня  $2s$  електрони заповнюють підрівець  $2p$ .

Порядковий номер хімічного елемента – 5, бор,  $B 1s^2 2s^2 2p^1$ ;  
порядковий номер хімічного елемента – 6, вуглець,  $C 1s^2 2s^2 2p^2$ ;  
порядковий номер хімічного елемента – 7, нітроген,  $N 1s^2 2s^2 2p^3$ ;  
порядковий номер хімічного елемента – 8, кисень,  $O 1s^2 2s^2 2p^4$ ;  
порядковий номер хімічного елемента 9, флуор,  $F 1s^2 2s^2 2p^5$ .

Останній елемент у другому періоді неон має повністю заповнений електронами зовнішній шар: порядковий номер елемента – 10  $Ne 1s^2 2s^2 2p^6$ .

Елементи третього періоду матимуть електрони вже на третьому енергетичному рівні. Наприклад, натрій, порядковий номер у періодичній системі – 11,  $Na\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .

Існує ще одна, зручна для розуміння можливих хімічних властивостей елементів, форма запису електронних формул у вигляді енергетичних комірок. Енергетична комірка схематично позначається клітинкою. Для комірки маємо три квантові числа  $n$ ,  $l$  та  $m$ , що є координатами певної орбіти, на якій обертається електрон в атомі. Електрони в цих комірках показують відповідними стрілками, спрямованими вгору  $\uparrow$  та вниз  $\downarrow$ . Ці стрілочки показують напрямки магнітних силових ліній (спін) електронів, а їх кількість відповідає кількості електронів на орбіті. Так, для атома водню електронній формулі  $1s^1$  відповідає одна комірка (комірку зображують квадратом або прямокутником).

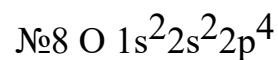
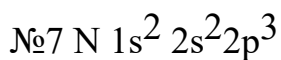
На підрівнях  $p$  і  $d$  кількість орбіт відповідно 3 та 5.




Заповнення цих підрівнів електронами здійснюється згідно з **правилом Хунда: під час заповнення електронами енергетичних комірок у межах підрівня електрони розташовуються спочатку по одному, а потім дозаповнюють енергетичні комірки по два, тобто таким чином, щоб їх сумарний спін був максимальний.**

Розглянемо заповнення  $p$ -підрівня, який має три  $p$ -орбіталі ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ). Для конфігурації  $p^1$  (один електрон): електрон займає будь-яку з трьох  $p$ -орбіталей. Для конфігурації  $p^2$  (два електрони): згідно з правилом Хунда, електрони розміщуються на двох різних  $p$ -орбіталях з паралельними спінами ( $\uparrow\uparrow$ ). Для конфігурації  $p^3$  (три електрони): електрони займають усі три  $p$ -орбіталі по одному з паралельними спінами ( $\uparrow\uparrow\uparrow$ ). Це дає максимальний сумарний спін  $S=3/2$ . Для конфігурації  $p^4$  (чотири електрони): один з електронів спарюється з одним із вже наявних електронів на одній з орбіталей ( $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$ ). Для конфігурації  $p^5$  (п'ять електронів): ще один електрон спарюється ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ ). Для конфігурації  $p^6$  (шість електронів): усі орбіталі заповнені спареними електронами ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ).

Наприклад, електронні формули азоту та кисню матимуть такий вигляд:




  
**Число неспарених електронів, які має або може мати атом, відповідає його валентності.** Змінна валентність характерна для атомів із незаповненими до кінця енергетичними рівнями, завдяки чому електронні пари з отриманням енергії ззовні можуть розпаровуватись.

**Правила Клечковського.** Під час формування електронної оболонки – розміщення електронів по орбіталях – має забезпечуватися найменша енергія як електронів, так і всього атома загалом. Електрон не стане займати орбіталь вищого рівня, якщо є вільні орбіталі нижчого рівня, розміщуючись на яких він матиме меншу енергію.

Енергія електрона в атомі зростає, якщо збільшується сума головного й орбітального квантових чисел ( $n + l$ ). Тому розподіл електронів за рівнями й підрівнями відповідає правилам, встановленим ученим Б.М.Клечковським.

**Перше правило Клечковського:** зі збільшенням заряду атомного ядра спочатку відбувається заповнення електронами орбіталей, що відповідають меншій сумі головного й орбітального квантових чисел ( $n + l$ ).

**Друге правило Клечковського:** за однакових значень сум головного й орбітального квантових чисел ( $n + l$ ) спочатку відбувається заповнення електронами орбіталей підрівня, що відповідає меншому значенню головного квантового числа  $n$ .

У багатоелектронних атомах заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів відбувається залежно від їх енергії у такій послідовності:

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f$  і т.д.

Заповнення електронних рівнів і підрівнів в атомах здійснюється відповідно до цих правил, проте трапляються випадки «проскоку» електронів з одного підрівня на інший.

Якщо на незаповненому підрівні є один неспарений електрон, то ще один електрон, якого не вистачає для заповнення підрівня, може перейти сюди з вищого підрівня, тому що це відповідатиме більш стійкому стану.

Наприклад, електронна структура атома купруму має вигляд  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ . Його 3d-підрівень заповнено наполовину.

Атоми елементів, вступаючи в хімічну взаємодію, залежно від будови зовнішнього енергетичного рівня або втрачають електрони (це зазвичай метали), або приєднують їх (неметали). Здатність атома елемента віддавати електрони вважають мірою металічності, приєднувати – мірою неметалічності.

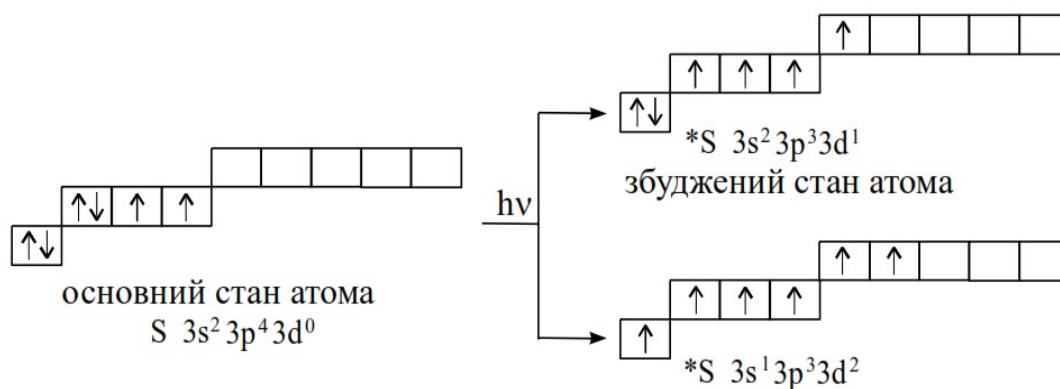
Хімічні властивості елементів змінюються періодично зі зміною їх положення в періодичній системі й будови електронної оболонки атомів.

**Приклад.** Скласти електронну формулу атома сірки. Зобразити графічно розподіл електронів за енергетичними рівнями та підрівнями. Проаналізувати валентні можливості та ступені окислення сірки в основному та збудженому станах. Навести приклади сполук, що їм відповідають.

**Відповідь:** згідно з розміщенням у періодичній таблиці електронна формула атома сірки має вигляд:

Порядковий номер хімічного елемента 16, S –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$ .

Графічно зовнішній енергетичний рівень за допомогою електронно-графічних формул зображують таким чином:



Валентність сірки чисельно дорівнює кількості неспарених електронів, які є або можуть утворитися в атомі в разі отримання енергії ззовні (збудження). В основному стані атома валентність дорівнює 2, у збудженому – 4, 6.

Ступені окислення, які сірка може виявляти у сполуках: 2–, 0, 2+, 4+, 6+. Приклади сполук:  $H_2S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S^{2+}O^{2-}$  (нестійка сполук а),  $H_2S^{4+}O_3^{2-}$ ,  $H_2S^{6+}O_4^{2-}$ .

Аналізуючи електронні конфігурації атомів, були одержані ті ж періодичні залежності, які Д.І.Менделєєв встановив, вивчаючи хімічні властивості елементів:

–в одному періоді містяться елементи, атоми яких мають однакове число енергетичних рівнів, але різну кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні, і тому їх властивості змінюються по періоду від активних металів (ІА група – лужні метали) до неметалів (закінчується період інертними газами);

–число елементів у кожному періоді визначається максимально можливим числом електронів на енергетичному рівні, який заповнюється в атомів елементів цього періоду;

–число електронів на зовнішньому енергетичному рівні атомів елементів головних підгруп (крім He) дорівнює номеру групи, у якій міститься елемент;

–в одній підгрупі містяться елементи, атоми яких мають однакову будову зовнішніх енергетичних рівнів, а отже, і подібні хімічні властивості.

Електронні оболонки інертних газів мають повністю заповнені зовнішні рівні та підрівні, тобто в кожній комірці перебуває по два електрони. Це енергетично дуже стійка електронна конфігурація, і практично «вирвати» електрон із такої оболонки неможливо. Ось чому атоми інертних газів не утворюють валентні зв'язки і не утворюють сполуки, подібні до інших елементів періодичної системи.

### **Запитання для самоконтролю**

1. У чому сутність постулатів Бора?
2. Який стан атома називається основним, а який – збудженим?
3. Що таке квантові числа (головне, орбітальне, спінове, магнітне)?
4. Яких значень набувають квантові числа для атома в основному і збудженому станах?
5. У чому суть принципу Паулі при складанні електронних формул хімічних елементів?
6. У чому суть правил Клечковського при заповненні електронами енергетичних рівнів в атомі?
7. Про що говорить правило Хунда?



### **Тема 3. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І.МЕНДЕЛЕЄВА**

#### **3.1. Періодичний закон Д.І.Менделєєва**

Періодичний закон Д.І.Менделєєва є одним із фундаментальних законів природи, що лежить в основі сучасної хімії. Він був відкритий Дмитром Івановичем Менделєєвим у 1869 році.

Перше формулювання закону звучало так: **«Властивості елементів, а тому і властивості утворених ними простих і складних тіл, перебувають у періодичній залежності від їх атомної маси».**

Згодом, після відкриття будови атома і встановлення ролі протонного числа (заряду ядра), формулювання було уточнено до сучасного варіанта:

**«Властивості хімічних елементів, а також утворених ними простих і складних речовин перебувають у періодичній залежності від заряду їхніх атомних ядер (атомного номера)».**

Періодичний закон Д.І.Менделєєва надав можливість об'єднати всі відомі на той час хімічні елементи у єдину струнку систему – Періодичну таблицю.

На основі періодичності Менделєєв передбачив існування та властивості багатьох елементів, які були відкриті пізніше (галій, германій, скандій та ін.).

Періодичний закон дав змогу виправити неточно визначені атомні маси деяких елементів. Крім того, став одним із поштовхів для дослідження внутрішньої будови атома та розуміння електронної конфігурації елементів.

Періодичність у властивостях елементів є ключем до розуміння утворення хімічних зв'язків та різноманітності властивостей хімічних сполук.

Періодичний закон відображає глибоку єдність і взаємозв'язок між хімічними елементами, що є основою для розуміння будови речовини у Всесвіті.

Відкриття Періодичного закону Д.І.Менделєєвим є одним із найважливіших досягнень науки, що зробило революцію в хімії та заклало фундамент для подальшого розвитку природознавства.

### 3.2. Періодична система хімічних елементів Д.І.Менделєєва

Періодична система елементів відображує зміст закону Д.І. Менделєєва – періодичну залежність властивостей елементів від зарядів ядер. Систему подано в табличному вигляді. Запропоновано чимало варіантів таблиці. Найпоширенішими є коротка форма та розгорнута, що затверджена ІЮПАК.

Усі елементи в періодичній системі розташовані в порядку збільшення зарядів ядер. Номер елемента відповідає кількості протонів у ядрі, тобто його заряду. Будова зовнішніх електронних рівнів атомів періодично повторюється, що й зумовлює періодичну зміну властивостей елементів та їх сполук.

Розташовані в періодичній системі елементи утворюють горизонтальні рядки (періоди) та вертикальні стовпчики (групи). Елементи в періоді розташовані в порядку збільшення зарядів ядер. Номер періоду дорівнює максимальному значенню головного квантового числа, тобто кількості електронних рівнів в атомах елементів цього періоду. У межах одного періоду відбувається заповнення електронами підрівнів, близьких за енергією. Кожний період починається з елемента, що має на зовнішньому електронному рівні один електрон  $ns^1$ . До таких належать, наприклад, у першому періоді – водень, у четвертому – калій. Перший період завершується гелієм, у якого повністю заповнена  $1s$ -орбіталь ( $1s^2$ ). Решта періодів закінчуються елементами із цілком завершеною  $\#p$ -орбітальною ( $\#$  – номер періоду). Електронна структура їх  $n$ -го рівня має вигляд  $ns^2np^6$ . Простими речовинами, що відповідають цим хімічним елементам, є інертні гази.

Довжина періодів (кількість елементів, що в них міститься) неоднакова. Вона визначається кількістю орбіталей, що заповнюються під час формування електронної структури атомів цього періоду. В атомів першого періоду заповнюється  $1s$ -підрівень. Тому перший період містить лише два елементи – Н і Не. Під час формування електронної структури атомів другого та третього періодів заповнюються відповідно  $2s$ -,  $2p$ - та  $3s$ -,  $3p$ -підрівні. Ці періоди містять по 8 елементів. Четвертий і п'ятий періоди (заповнюються  $s$ -,  $p$ - та  $d$ -підрівні) мають по 18 елементів. Шостий період (заповнюються  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - та  $f$ -підрівні) вміщує 32 елементи.

Вертикальні ряди елементів періодичної системи називають групами. Кількість енергетичних рівнів в атомів елементів однієї групи зростає із збільшенням заряду ядра, тобто номера елемента в періодичній системі, проте структура зовнішніх електронних рівнів лишається сталою. Саме це спричинює подібність хімічних властивостей елементів, які належать до однієї групи. У розгорнутому варіанті періодична система має чітко розділені групи, які поєднують дуже схожі за властивостями елементи. Проте в короткому варіанті періодичної системи до однієї групи належать елементи, що за властивостями сильно відрізняються між собою. Першу групу становлять елементи (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), з яких побудовані прості речовини – лужні метали. Це *s*-елементи, в них на зовнішньому електронному рівні обертається один електрон ( $ns^1$ ), вони утворюють головну підгрупу. До першої групи належать і *d*-елементи: Си, Аg, Аu. Їх віднесено до побічної підгрупи. Головні підгрупи утворені *s*- і *p*-елементами.

Побічні підгрупи утворені елементами, у яких заповнюється *d*-підрівень (*d*-елементи). Лантаніди (від порядкового номера 58 до 71) та актиноїди (від порядкового номера 90 до 103) належать до *f*-елементів: у них заповнюються *4f*- і *5f*-підрівні відповідно. Кожен із цих підрівнів має 7 орбіталей, які можуть містити по два електрони. Тому шостий і сьомий періоди мають по 14 подібних за хімічними властивостями *f*-елементів.

Слід зазначити, що в періодичній таблиці наведені не маси окремих атомів, а записані маси атомів хімічних елементів. Поняття «хімічний елемент» охоплює декілька атомів з однаковою електронною будовою, і тоді атомна маса хімічного елемента є середньою масою всіх атомів.

Розглянемо приклад хімічного елемента Cl. Хлор у природі існує у двох видах: атоми хлору з масовим числом 35 ( $^{17}\text{Cl}^{35}$ ) – 75% та 37 ( $^{17}\text{Cl}^{37}$ ) – 25%. Обидва типи атомів належать до одного хімічного елемента, тому вони мають однакові властивості.

Розглянемо 100 атомів натурального хлору, з них 75 атомів буде  $\text{Cl}^{35}$ , а 25 атомів –  $\text{Cl}^{37}$ .

Отже, маса атомів дорівнюватиме  $35 \times 75 + 37 \times 25 = 3550$  а.о.м. Тоді середня маса 1 атома дорівнюватиме  $3550/100 = 35,5$  а.о.м. Це атомна маса хімічного елемента. У природі  $35,5 \text{ Cl}$  не існує, це нереально.

Відомо, що хімічні властивості головно визначаються електронною будовою. Число електронів в атомі дорівнює числу протонів і порядковому номеру хімічного елемента.

Світ атомів надзвичайно різноманітний, і хоча Періодична система хімічних елементів систематизує їх на основі заряду ядра (кількості протонів), існують атоми того самого елемента, які можуть відрізнятися за своєю масою, а також атоми різних елементів зі схожими масовими характеристиками. Для опису цих відмінностей у ядерній структурі використовуються поняття **ізотопів**, **ізобарів** та **ізотонів**. Розуміння цих термінів є важливим для поглибленого вивчення ядерної хімії, радіоактивності та застосування радіонуклідів у різних галузях науки та техніки. Ці поняття розкривають складність будови атомних ядер та їхній вплив на властивості елементів.

**Ізотопи** – атоми, що містять однакове число протонів, але різне число нейтронів.

Наприклад, **водень (H)**:

- протій ( ${}^1\text{H}$ ): 1 протон, 0 нейтронів;
- дейтерій ( ${}^2\text{H}$  або D): 1 протон, 1 нейтрон;
- тритій ( ${}^3\text{H}$  або T): 1 протон, 2 нейтрони;

**вуглець (C)**:

- вуглець-12 ( ${}^{12}\text{C}$ ): 6 протонів, 6 нейтронів (найпоширеніший ізотоп);
- вуглець-13 ( ${}^{13}\text{C}$ ): 6 протонів, 7 нейтронів;
- вуглець-14 ( ${}^{14}\text{C}$ ): 6 протонів, 8 нейтронів (радіоактивний ізотоп).

**Ізобари** – атоми, що містять різне число протонів і нейтронів, але однакове масове число (*масове число* – це сума протонів і нейтронів у ядрі атома).

Наприклад, **аргон-40 ( ${}^{40}\text{Ar}$ )**, **калій-40 ( ${}^{40}\text{K}$ )**, **кальцій-40 ( ${}^{40}\text{Ca}$ )**:

- ${}^{40}\text{Ar}$ : 18 протонів, 22 нейтрони (масове число = 40);
- ${}^{40}\text{K}$ : 19 протонів, 21 нейтрон (масове число = 40);
- ${}^{40}\text{Ca}$ : 20 протонів, 20 нейтронів (масове число = 40);

**залізо-58 ( ${}^{58}\text{Fe}$ )**, **нікель-58 ( ${}^{58}\text{Ni}$ )**:

- ${}^{58}\text{Fe}$ : 26 протонів, 32 нейтрони (масове число = 58);
- ${}^{58}\text{Ni}$ : 28 протонів, 30 нейтронів (масове число = 58).

**Ізотони** – атоми, що містять однакове число нейтронів, але різне число протонів.

Наприклад, **бор-12 ( $^{12}\text{B}$ )**, **вуглець-13 ( $^{13}\text{C}$ )**, **азот-14 ( $^{14}\text{N}$ )** (усі мають 7 нейтронів):

- $^{12}\text{B}$ : 5 протонів, 7 нейтронів (масове число = 12);
- $^{13}\text{C}$ : 6 протонів, 7 нейтронів (масове число = 13);
- $^{14}\text{N}$ : 7 протонів, 7 нейтронів (масове число = 14).

### **3.3. Періодична зміна властивостей атомів хімічних елементів**

Поведінка атомів у хімічних реакціях визначається будовою їх зовнішніх електронних рівнів. Періодичність електронної будови атомів спричиняє періодичне змінювання енергії зв'язку між ядром і зовнішніми електронами зі збільшенням порядкового номера елемента. Розглянемо деякі властивості атомів, важливі з погляду утворення хімічних зв'язків.

Кількісними характеристиками активності хімічних елементів є такі енергетичні характеристики: енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона, електронегативність, які розраховуються на один моль атомів в одиницях енергії електрон вольт (eV).

**Енергія іонізації атомів.** Будова електронної оболонки атомів визначає міцність зв'язків зовнішніх електронів із ядром. У разі видалення електрона атом перетворюється на заряджену частку – іон.

**Енергія іонізації.** – це енергія, яка витрачається для того, щоб відірвати електрон від атома, який перебуває у нейтральному стані.

Енергія іонізації металів менша, ніж енергія іонізації неметалів, тому що метали – це ті елементи, які віддають електрони, а неметали – ті, які їх приєднують. За величиною енергії іонізації можна характеризувати активність металу: чим менша енергія іонізації, тим більш активний метал.

У разі витрати достатньої енергії можна відірвати від атома два, три та більше електронів. Тому говорять про перший потенціал іонізації (енергія відриву від атома першого електрона), другий потенціал іонізації (енергія відриву другого електрона) тощо. У міру послідовного видалення електронів від атома позитивний заряд іона, що утворюється, зростає. Тому для відриву кожного наступного електрона потрібна велика витрата енергії, інакше кажучи, послідовні потенціали іонізації атома зростають (табл. 3.1).

Дані таблиці 3.1 показують, що від атома літію порівняно легко відривається один електрон, від атома берилію – два, від атома бору – три, від атома вуглецю – чотири. Відрив же наступних електронів потребує

набагато більшої витрати енергії. Дійсно, в атома літію у зовнішньому електронному шарі розміщується один електрон, в атома берилію – два, бору – три, вуглецю – чотири. Ці електрони мають більш високу енергію, ніж електрони попереднього шару, і тому їх відрив від атома потребує порівняно невеликих енергетичних витрат. З переходом до наступного електронного шару енергія іонізації різко зростає.

Таблиця 3.1

**Послідовні потенціали іонізації атомів деяких елементів  
другого періоду**

Елемент	Потенціал іонізації, еВ				
	перший	другий	третій	четвертий	п'ятий
Літій	5,39	75,6	122,4	–	–
Берилій	9,32	18,2	153,8	217,7	–
Бор	8,30	25,2	37,9	259,3	340,1
Карбон	11,26	24,4	47,9	64,5	391,9

Величина потенціалу іонізації може бути мірою більшої або меншої «металічності» елемента: чим менший потенціал іонізації, чим легше відірвати електрон від атома, тим сильніше повинні бути виражені металеві властивості елемента.

Розглянемо із цієї позиції, як змінюються перші потенціали іонізації зі збільшенням атомного номера в атомів тієї самої підгрупи періодичної системи (табл. 3.2). Як видно, із збільшенням порядкового номера елемента потенціали іонізації зменшуються, що свідчить про посилення металічних і послаблення неметалічних властивостей. Ця закономірність пов'язана зі зростанням радіусів атомів.

Таблиця 3.2

**Перші потенціали іонізації, еВ**

I група		II група		III група		IV група	
Елемент	Потенц. іон-ції	Елемент	Потенц. іон-ції	Елемент	Потенц. іон-ції	Елемент	Потенц. іон-ції
Li	5,39	Be	9,32	O	13,62	F	17,42
Na	5,14	Mg	7,65	S	10,36	Cl	12,97
K	4,34	Ca	6,11	Se	9,75	Br	11,84
Rb	4,18	Sr	5,69	Te	9,01	I	10,45
Cs	3,89	Ba	5,21				

Крім того, збільшення числа проміжних електронних шарів, розташованих між ядром атома та зовнішніми електронами, призводить до сильнішого екранування ядра, тобто до зменшення ефективного заряду. Обидва ці фактори (збільшення видалення зовнішніх електронів від ядра та зменшення його ефективного заряду) призводять до послаблення зв'язку зовнішніх електронів з ядром, а отже, до зменшення потенціалу іонізації.

В елементів того самого періоду за переходу від лужного металу до благородного газу заряд ядра поступово зростає, а радіус атома зменшується. Тому потенціал іонізації поступово збільшується, а металеві властивості слабшають. Ілюстрацією цієї закономірності можуть бути перші потенціали іонізації елементів другого і третього періодів (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

**Перші потенціали іонізації атомів елементів, еВ**

II період	Елемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	Потенц. іон-ції	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
III період	Елемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Потенц. іон-ції	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	15,76

З даних табл. 3.3 видно, що загальна тенденція до зростання енергії іонізації в межах періоду в деяких випадках порушується. Так, потенціали іонізації атомів берилію та нітрогену вище, ніж атомів наступних за ними елементів бору й оксигену; аналогічне явище спостерігається і в третьому періоді за переходу від магнію до алюмінію та від фосфору до сульфуру. При цьому підвищені значення потенціалів іонізації спостерігаються або в атомів із повністю заповненим зовнішнім енергетичним підрівнем (берилій і магній) або в атомів, у яких зовнішній енергетичний підрівень заповнений рівно наполовину, тож кожна орбіталь цього підрівня зайнята одним електроном (нітроген і фосфор).

Отже, електронні конфігурації, що відповідають повністю або рівно наполовину зайнятим підрівням, мають підвищену енергетичну стійкість.

Що стосується неметалів, то їх активність вимірюють за *енергією спорідненості до електрона* – вона показує, скільки виділяється енергії внаслідок приєднання одного електрона до нейтрального атома.

Спорідненість до електрона атомів металів зазвичай близька до нуля або негативна; із цього випливає, що для атомів більшості металів приєднання електронів енергетично не вигідне. Спорідненість же до електрона атомів неметалів завжди позитивна і тим більша, чим ближче до інертного газу розташований неметал у періодичній системі; це свідчить про посилення неметалічних властивостей у міру наближення до кінця періоду.

Таким чином, активність металів визначається енергією іонізації, а активність неметалів визначається енергією спорідненості до електрона.

### 3.4. Зміна розміру атомів та іонів у періодичній системі

Електронні хмари не мають чітко окреслених меж, тому поняття про розмір атома є відносним. Але якщо уявити атоми в кристалах простої речовини у вигляді куль, що межують одна з одною, то відстань між центрами сусідніх куль (тобто між ядрами сусідніх атомів) дорівнюватиме подвоєному радіусу атома. Так, найменша між'ядерна відстань у кристалах міді дорівнює 0,256 нм; це дає змогу вважати, що радіус атома міді дорівнює половині цієї величини, тобто 0,128 нм.

Для визначення розміру атома існують спеціальні одиниці Ангстрєми.  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$ .

Існує також інша одиниця для розміру атома – нанометр.  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ,  $10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$ .

Наприклад, атом Феруму має розмір (атомний радіус) 1,241 Å.  
Fe (1,24 Å), Li (1,52 Å), Cs (2,655 Å).

Залежність атомних радіусів від заряду ядра атома  $Z$  має періодичний характер. У межах одного періоду зі збільшенням  $Z$  з'являється тенденція до зменшення розмірів атома, що особливо чітко спостерігається в коротких періодах.

Це пояснюється збільшенням притягання електронів зовнішнього шару до ядра у міру зростання його заряду.

З початком наповнення нового електронного шару, більш віддаленого від ядра, тобто за переходу до наступного періоду, атомні

радіуси зростають. Унаслідок цього в межах підгрупи із зростанням заряду ядра розміри атомів збільшуються.

Електрони зовнішнього шару, найменш міцно пов'язані з ядром, можуть відриватися від атома та приєднуватися до інших атомів, при цьому вони входять до складу зовнішнього шару останніх. Атоми, що позбавилися одного або декількох електронів, стають зарядженими позитивно, оскільки заряд ядра атома перевищує суму зарядів електронів, що залишилися. Навпаки, атоми, які приєднали до себе зайві електрони, заряджаються негативно. Заряджені частинки, що утворюються, називаються іонами.

Іони позначають тими самими символами, що й атоми, вказуючи праворуч угорі їхній заряд: наприклад, позитивний тризарядний іон хрому позначають  $\text{Cr}^{3+}$ , негативний однозарядний іон хлору –  $\text{Cl}^-$ .

Втрата атомів електронів призводить до зменшення його ефективних розмірів, а приєднання надлишкових електронів – до збільшення. Тому радіус позитивно зарядженого іона (катіона) завжди менший, а радіус негативно зарядженого іона (аніона) завжди більший за радіус відповідного електронейтрального атома. Так, радіус атома калію становить 0,236 нм, а радіус іона  $\text{K}^+$  – 0,133 нм; радіуси атома хлору й іона  $\text{Cl}^-$  – 0,099 і 0,181 нм відповідно. При цьому радіус іона тим сильніше відрізняється від радіуса атома, чим більший заряд іона. Наприклад, радіуси атома хрому й іонів  $\text{Cr}^{2+}$  і  $\text{Cr}^{3+}$  становлять відповідно 0,127, 0,083 та 0,064 нм.

У межах однієї підгрупи радіуси іонів однакового заряду зростають із збільшенням заряду ядра. Така закономірність пояснюється збільшенням числа електронних шарів і збільшенням віддаленості зовнішніх електронів від ядра.

### **3.5. Ступінь окиснення хімічних елементів як фундаментальна величина в неорганічній хімії**

Одним із ключових понять у хімії, що дає змогу формально описати розподіл електронів між атомами в хімічних сполуках, є **ступінь окиснення** – це умовний заряд атома, який би він мав, якби всі зв'язки в сполуці були іонними. Хоча ступінь окиснення не завжди відображає реальний заряд, він є потужним інструментом для розуміння електронної структури сполук, складання хімічних формул та аналізу окисно-

відновних реакцій. Вивчення правил визначення ступеня окиснення є фундаментальним для подальшого поглиблення знань у хімії.

Основні правила визначення ступеня окиснення:

1. Ступінь окиснення атомів, що входять до складу простих речовин, дорівнює нулю.

2. Алгебраїчна сума ступенів окиснення для нейтральних молекул дорівнює нулю, для іонів їх заряду.

3. Ступінь окиснення 8-елементів першої групи (лужних металів) дорівнює +1.

4. Гідроген в сполуках має ступінь окиснення +1; виняток становлять гідриди металів. Гідроген в них має ступінь окиснення -1 (NaH, CaH та ін.).

5. Оксиген у більшості сполук має ступінь окиснення -2; виняток становлять пероксида, супероксида, озоніда, а також флуориди оксигену. В цих сполуках оксиген має ступінь окиснення -1.

6. Метали головних підгруп (IA та IIA групи) у сполуках мають сталі позитивні ступені окиснення, що дорівнюють номеру групи:

лужні метали (Li, Na, K, Rb, Cs) – +1;

лужноземельні метали (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) – +2.

7. Алюміній (Al) у сполуках зазвичай має ступінь окиснення +3.

8. У складних сполуках більш електронегативний елемент має негативний ступінь окиснення, а менш електронегативний – позитивний. Електронегативність елементів зростає в періодах зліва направо і в групах знизу вгору.

Максимальний додатний ступінь окиснення замінюється періодично зі збільшенням порядкового номера елемента.

Номер групи періодичної системи відповідає максимальному позитивному ступеню окиснення елементів, розташованих у цій групі. Виняток становить досить невелика кількість елементів: флуор, бром, оксиген, елементи підгрупи купруму, метали сімейства феруму й ряд інших елементів VIII групи.

**Вищий ступінь окиснення** – це найбільше додатне його значення, яке завжди відповідає номеру групи періодичної системи, тобто кількості електронів валентного рівня, і є важливою кількісною характеристикою цього елемента у його сполуках. Очевидно, що вищий ступінь окиснення в сполуках забезпечується зазвичай за умови такого найбільш збудженого

стану атома, коли всі електрони валентного його рівня будуть неспареними, здатними утворювати певну кількість хімічних зв'язків.

**Нижчий додатний ступінь окиснення** виявляють метали та неметали у своїх сполуках із більш електронегативними елементами за рахунок тієї мінімальної кількості неспарених електронів, яку вони мають на валентному рівні атомів у нормальному (незбудженому) стані.

**Нижчий від'ємний ступінь окиснення** виявляють неметали у своїх сполуках із менш електронегативними елементами (найчастіше це метали та водень) за рахунок тієї мінімальної кількості електронів, які вони мають на валентному рівні атомів за нормальних умов.

**Проміжні ступені окиснення** мають атоми елементів у сполуках за рахунок певної кількості неспарених електронів (між мінімальним і максимальним числом) валентних рівнів їх у проміжних збуджених станах, коли пари електронів розпаровуються по чергово.

Усі елементи (метали й неметали) в будь-яких додатних ступенях окиснення характеризуються оксигеновими сполуками (оксидами та гідроксидами) певної структури і, отже, певних властивостей. Елементи-неметали, що здатні виявляти ще й від'ємні ступені окиснення, характеризуються також водневими сполуками певних структур і властивостей.

**Закономірності зміни ступенів окиснення елементів** у періодах зліва направо:

- поступове зростання додатних значень від +1 до +8;
- поступове зростання від'ємних значень від -4 до -1 (серед неметалів);
- сума абсолютних значень нижчого від'ємного та вищого додатного ступенів окиснення елементів однієї групи дорівнює восьми.

Приклади визначення ступеня окиснення:

**KCl:** калій (K) – лужний метал (IA група), ступінь окиснення +1. Сума ступенів окиснення має бути нуль, тому ступінь окиснення хлору (Cl) = -1.

**SO<sub>3</sub>:** ступінь окиснення кисню (O) = -2 (за правилом 5). Сума ступенів окиснення:  $S + 3 \times (-2) = 0$ , отже, ступінь окиснення сульфуру (S) = +6.

**KMnO<sub>4</sub>:** калій (K) = +1 (правило 7), кисень (O) = -2 (правило 5). Сума ступенів окиснення:  $+1 + Mn + 4 \times (-2) = 0$ , отже, ступінь окиснення мангану (Mn) = +7.

Крім розглянутого вище поняття «ступінь окиснення», у хімії користуються ще одним класичним (історично сформованим) поняттям – валентністю. Між цими двома характеристичними поняттями можна знайти спільні ознаки, що споріднюють їх і водночас відрізняють.

**Валентність** атома в молекулі визначається кількістю неспарених електронів на зовнішньому енергетичному рівні атома, які можуть брати участь в утворенні спільних електронних пар (ковалентний зв'язок) або віддаватися чи прийматися за утворення іонного зв'язку. При цьому не враховується полярність хімічних зв'язків, що утворюються, тому валентність не має знака.

$N_2^0$  – валентність = 3, ступінь окиснення = 0, тому що обидва атома однакові й однакова електронегативність.

Ступінь окиснення та валентність – це зовсім різні поняття, хоча вони часто чисельно збігаються (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

**Відмінність між валентністю і ступенем окиснення**

Характеристика	Валентність	Ступінь окиснення
Визначення	Кількість хімічних зв'язків, які атом може утворити	Умовний заряд атома, якщо вважати всі зв'язки іонними (повний перехід електронів до більш електронегативного атома)
Знак	Завжди ціле позитивне число (I, II, III...)	Може бути позитивним (+), негативним (-), або нульовим (0).
Природа зв'язку	Не залежить від типу зв'язку (ковалентний чи іонний)	Враховує електронегативність атомів та умовний перехід електронів, що особливо важливо для ковалентних полярних зв'язків
Застосування	Визначення кількості атомів, з якими може сполучитися цей атом, складання формул	Використовується для класифікації сполук, складання рівнянь окисно-відновних реакцій, визначення окисника та відновника
Приклади	У $\text{CH}_4$ валентність С –	У $\text{CH}_4$ ступінь окиснення С –

	IV, у $\text{H}_2\text{O}$ валентність O – II.	(–4), H – (+1); у $\text{H}_2\text{O}$ ступінь окиснення O – (–2), H – (+1)
--	---------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------

Отже, ступінь окиснення та валентність є важливими, але відмінними поняттями в хімії, що описують здатність атома до утворення хімічних зв'язків. Валентність відображає кількість зв'язків, які атом може утворити, і завжди є цілим позитивним числом незалежно від типу зв'язку. Натомість ступінь окиснення є формальним зарядом атома у сполуці, який умовно визначається припущенням про іонний характер усіх зв'язків і може бути позитивним, негативним або нульовим.

### Запитання для самоконтролю

1. Яка структура Періодичної таблиці хімічних елементів Д.І.Менделєєва?
2. Що таке період? Чим пояснити причину різної довжини періодів? Які періоди називаються малими, типовими, великими?
3. Як і чому змінюються властивості елементів та їхніх сполук із зростанням порядкового номера в межах другого, четвертого періодів?
4. Як змінюються властивості елементів та їхніх сполук у межах побічних підгруп?
5. Що називають ступенем окиснення хімічного елемента?
6. Що таке електронегативність? Як змінюється електронегативність атомів елементів у межах періоду, підгрупи?
7. Як змінюється окиснювальна здатність елементів у групі періодичної системи зі збільшенням їх порядкового номера?

## Тема 4. БУДОВА МОЛЕКУЛИ. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

### 4.1. Типи хімічного зв'язку та його характеристики

Хімічні елементи в природі є переважно у вигляді простих або складних речовин, атоми у яких сполучені хімічними зв'язками. Лише інертні гази (гелій, неон, аргон, криптон і ксенон), деякі метали (Cu, Ag, Au) та неметали (C, S) перебувають у природі у вільному стані. Інертні гази мають завершений зовнішній енергетичний рівень, який характеризується великою стійкістю. Так звані благородні метали мають невеликий радіус атома, відносно великий позитивний заряд ядра, і тому вони сильно утримують електрони і їхня хімічна активність обмежена. Вуглець і сірка за звичайних умов є не дуже активними елементами, і тому вони перебувають у природі у вільному стані.

Зовнішні рівні атомів інших елементів (I–VII груп) незавершені і є нестійкими. У процесі хімічної взаємодії вони перебудовуються й завершуються завдяки тому, що неспарені електрони різних атомів утворюють електронні пари, які є спільними для двох чи більшої кількості атомів або зміщуються до одного з атомів. Таким чином, за допомогою хімічного зв'язку відбувається утворення молекул.

***Хімічний зв'язок – це взаємодія двох або кількох атомів, унаслідок якої утворюється хімічно стійка сполука (молекула чи кристал).***

З утворенням між атомами хімічного зв'язку енергія системи зменшується порівняно із сумою енергій ізольованих атомів, з яких вона утворена. Це є умовою утворення хімічного зв'язку. Тобто утворення молекул з атомів супроводжується виграшем енергії, оскільки за звичайних умов молекулярний стан стійкіший за атомний. Основні характеристики хімічного зв'язку – це його енергія, довжина (між'ядерні відстані), кратність, кут між зв'язками (валентні кути).

***Довжина хімічного зв'язку ( $l$ )*** – це відстань між ядрами атомів, які утворюють зв'язок. Довжину зв'язку вимірюють у нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Вона має величину порядку 0,1–0,2 нм. Так, експериментально визначено, що довжина зв'язку між атомами в молекулі  $\text{H}_2$  становить 0,074 нм,  $\text{N}_2$  – 0,110 нм,  $\text{O}_2$  – 0,121 нм. Хімічний зв'язок тим міцніший, чим менша відстань між атомами в молекулі.

Закономірності зміни значень між'ядерних відстаней збігаються із закономірностями зміни атомних (іонних) радіусів елементів по періодах і групах Періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва. Зі збільшенням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок, зростає його довжина. Так, для молекул галогенів і галогеноводнів довжина зв'язку становить, нм:

$\text{Cl}_2 - 0,200$ ;  $\text{HCl} - 0,128$ ;

$\text{Br}_2 - 0,229$ ;  $\text{HBr} - 0,141$ ;

$\text{I}_2 - 0,267$ ;  $\text{HI} - 0,162$ .

У незмінному валентному стані між'ядерна відстань для цього типу зв'язку практично постійна в різних сполуках. За переходу від одинарного до кратного (подвійного, потрійного) зв'язку довжина зв'язку зменшується. Наприклад, довжина одинарного зв'язку  $\text{C}-\text{C}$  становить  $0,154$  нм, подвійного  $\text{C}=\text{C} - 0,134$  нм, а потрійного  $\text{C}\equiv\text{C} - 0,120$  нм.

Кут між уявними лініями, які проходять крізь ядра хімічно зв'язаних атомів, називається **валентним кутом**. Валентні кути залежать від природи атомів і характеру хімічного зв'язку. Експериментально встановлено, наприклад, що в триатомній молекулі води атоми водню перебувають на однакових відстанях ( $0,096$  нм) від атома кисню, тобто в молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  довжина зв'язку  $\text{O}-\text{H}$  дорівнює  $0,096$  нм. Валентний кут становить  $104,5^\circ$ .

**Енергія хімічного зв'язку (E)**, тобто міра міцності зв'язку між атомами в молекулі, – це кількість енергії, яку треба затратити, щоб розірвати зв'язок. Енергія хімічного зв'язку вимірюється в кілоджоулях, віднесених до 1 моля речовини (кДж/моль). Чим більша енергія зв'язку, тим він міцніший.

Зіставляючи довжину та енергію зв'язку в молекулах, наприклад, галогеноводнів ( $E_{\text{H-Cl}} = 426$  кДж/моль,  $E_{\text{H-Br}} = 364$  кДж/моль,  $E_{\text{H-I}} = 239$  кДж/моль), дійдемо висновку, що зі збільшенням довжини зв'язку міцність його зменшується.

Збільшення кратності зв'язку між однаковими атомами підвищує енергію зв'язку між ними, проте це підвищення не є пропорційним збільшенню числа зв'язків. Наприклад, енергія одинарного зв'язку  $\text{C}-\text{C}$  становить  $347$  кДж/моль, подвійного  $\text{C}=\text{C} - 606$  кДж/моль, потрійного  $\text{C}\equiv\text{C} - 831$  кДж/моль.

Довжина й енергія хімічного зв'язку, валентні кути, а також інші фізико-хімічні властивості речовини безпосередньо залежать від характеру розподілу електронної густини в молекулі та зумовлюють її геометрію.

Хімічний зв'язок між атомами здійснюється валентними електронами: в елементів головних підгруп ( $s$ - і  $p$ -елементів) – це електрони останнього (зовнішнього) енергетичного рівня, в елементів побічних підгруп ( $d$ -елементів) – це  $s$ -електрони останнього і  $d$ -електрони передостаннього енергетичних рівнів. Наприклад, в атома Са валентними є два  $s$ -електрони зовнішнього енергетичного рівня, у Mn – два  $s$ -електрони зовнішнього і п'ять  $d$ -електронів передостаннього енергетичних рівнів.

**Напрямок зв'язку та геометрія молекул.** Електричні властивості молекул залежать від розташування атомів у молекулах і просторової орієнтації, яка обумовлена тим, які електрони беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку. Якщо взяти молекулу, що складається з двох атомів АВ, наприклад HCl (рис. 4.1), то вона утворюється з атома водню, що має один  $s$ -електрон, та атома хлору, у якого на зовнішньому енергетичному рівні розташований один неспарений  $p$ -електрон. Ковалентний зв'язок між ними утвориться в разі перекриття електронних хмар  $s$ -електрона водню та  $p$ -електрона хлору. Молекула HCl є лінійною молекулою.

В утворенні хімічного зв'язку мають значення лише електростатичні кулонівські сили, носіями яких є електрони та ядра атомів. Згідно із сучасними уявленнями, хімічний зв'язок має електричну природу, але механізм його утворення різний.

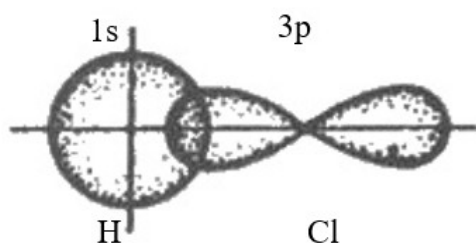


Рис. 4.1. Схема утворення молекули хлоридної кислоти

**Основні типи хімічного зв'язку.** Розрізняють такі основні типи хімічного зв'язку: ковалентний; іонний; водневий; металічний.

## 4.2. Ковалентний зв'язок та його властивості

**Ковалентний зв'язок** – це хімічний зв'язок, який здійснюється завдяки спільним електронним парам, що одночасно належать двом атомам, причому кожний атом дає один електрон для утворення пари. Молекули таких речовин, як  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$  та інші, утворюються завдяки ковалентному зв'язку.

Характерно, що за утворення спільних електронних пар атоми, що увійшли до складу молекули, мають нібито завершену зовнішню електронну оболонку, яка схожа на оболонку найближчого інертного газу.

Валентні електрони атомів зображають у вигляді крапок, поставлених біля символу хімічного елемента, а спільна електронна пара, що стоїть між атомами, на схемах позначається двома крапками:  $H\bullet + \bullet H = H : H$ .

Розрізняють два механізми утворення ковалентного зв'язку: **обмінний та донорно-акцепторний**.

Ковалентний зв'язок за обмінним механізмом виникає шляхом перекривання одноелектронних хмар (орбіталей) неспарених електронів з антипаралельними спінами, які належать атомам, що взаємодіють.

Розглянемо механізм утворення ковалентного зв'язку за обмінним механізмом на прикладі утворення з атомів молекули водню:



Електронна конфігурація атома водню –  $1s^1$ , тобто на зовнішньому енергетичному рівні розташований один неспарений електрон. Ядро ізольованого атома водню оточене сферичною симетричною електронною хмарою.

Спочатку за зближення атомів водню з протилежно спрямованими спінами між ними переважають сили притягання, унаслідок чого спостерігається поступове зниження енергії системи. Мінімум енергії, що становить 4,5 еВ (енергія зв'язку), відповідає такому стану системи, коли сили притягання й відштовхування зрівноважені. Після цього сили відштовхування переважають, що призводить до різкого збільшення енергії системи.

Утворення молекули водню, крім зміни енергії системи, супроводжується зміною густини електронних хмар. Під час зближення атомів до певної відстані відбувається часткове перекривання їхніх електронних хмар.

Найбільше перекривання електронних хмар здійснюється вздовж лінії, що сполучає ядра двох атомів. Хімічний зв'язок тим міцніший, чим більше перекривання електронних орбіталей. Унаслідок виникнення хімічного зв'язку між двома атомами водню кожен із них досягає електронної конфігурації атома благородного газу гелію.

Кількісна оцінка хімічного зв'язку в молекулі будь-якої хімічної сполуки може бути одержана на підставі рішення рівняння Е.Шредингера. Уперше це було зроблено в 1927 році В.Гейтлером і Ф.Лондоном для молекули водню – найпростішої з молекул, що існують. Вони розрахували дві кількісні характеристики зв'язку – енергію і довжину. Якщо в атомів водню, що зблизилися до стикання, відстань між ядрами становила 0,106 нм (рис. 4.2а), то після перекривання електронних хмар (утворення молекули H<sub>2</sub>) ця відстань (довжина зв'язку) становить 0,074 нм (рис. 4.2б, 4.2в).

Результати цих розрахунків добре збігалися з експериментальними даними і були покладені в основу розрахунків хімічного зв'язку в багатоатомних молекулах.

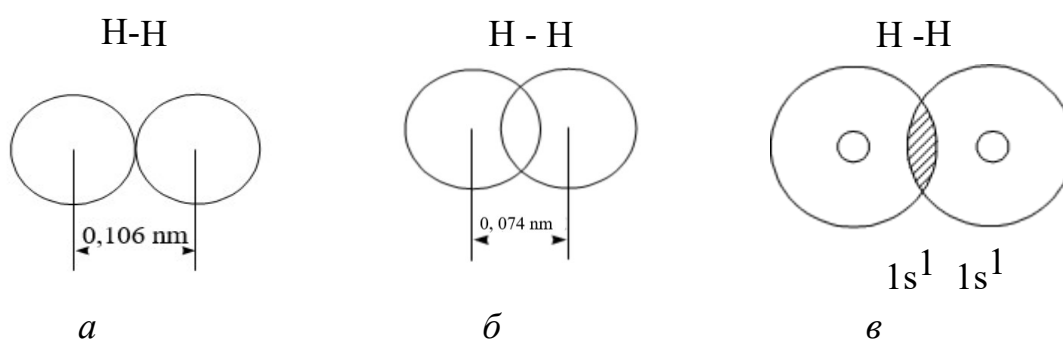
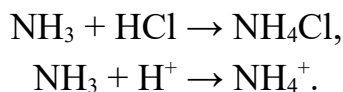


Рис. 4.2. Схема перекривання електронних орбіталей атомів за утворення молекули водню

### *Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку*

Ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом виникає завдяки неподіленій електронній парі, яка є на зовнішньому енергетичному рівні одного з атомів, що взаємодіють, та вільної орбіталі

іншого атома. Прикладом реалізації донорно-акцепторного механізму є утворення іона амонію  $NH_4^+$  під час взаємодії аміаку  $NH_3$  із хлоридною кислотою  $HCl$  за реакцією:



У молекулі аміаку атом азоту ( $N 1s^2 2s^2 2p^3$ ) на зовнішньому енергетичному рівні має неподілену пару електронів (три неспарені електрони утворюють три ковалентні зв'язки з неспареними електронами трьох атомів водню) та неподілену  $2s^2$  електронну пару. В іона водню  $H^+$  є вільна  $1s$  орбіталь, що позначається.

За взаємодії молекули  $NH_3$  з іоном  $H^+$  між ними виникає ковалентний зв'язок через неподілену пару електронів атома азоту та вільну орбіталь іона водню. При цьому неподілена пара електронів стає спільною для атомів азоту та водню. Заряд іона  $H^+$  теж стає спільним. Процес утворення іона амонію зображено схематично на рис. 4.3.

Атом, що надає для утворення зв'язку свою неподілену пару електронів, називається **донором** (у цьому випадку – азот). Атом, який має вільну орбіталь і приймає електронну пару, називається **акцептором** (у цьому прикладі – іон водню).

Найчастіше роль акцепторів виконують іони металів із вакантними орбіталями:  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  тощо. Донорами електронних пар можуть бути нейтральні молекули ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ) або негативно заряджені іони  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $J$ ,  $CN$  тощо.

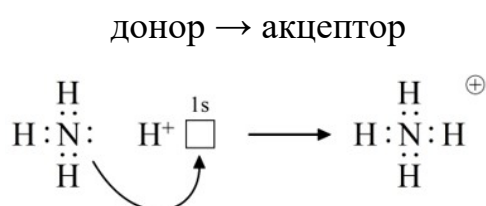


Рис. 4.3. Схема утворення донорно-акцепторного зв'язку, приклади амоніаку

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку має особливо велике значення для утворення координаційних сполук, тому його ще інколи називають координаційним зв'язком.

Фактично донорно-акцепторний зв'язок можна розглядати як різновидність ковалентного зв'язку, який відрізняється тим, що до

утворення спільної пари електронів ця пара повністю належала одному з атомів (донор електронної пари), які утворили зв'язок. Другий атом або іон (акцептор) приєднується до вільної електронної пари іншого атома.

Донорно-акцепторний зв'язок зустрічається в молекулах багатьох комплексних сполук. Наприклад (рис. 4.4), комплексний іон цинку  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  утворюється завдяки приєднанню іона цинку (II) до вільної пари електронів  $2s^2$  азоту в молекулі аміаку, який є донором, а іон цинку – акцептором:

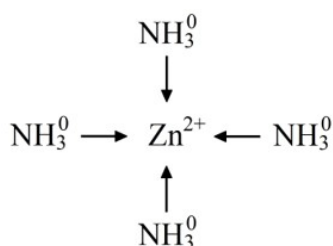


Рис. 4.4. Схема утворення комплексного іона цинку з аміаком

Донорно-акцепторний зв'язок на схемах позначається стрілкою ( $\rightarrow$ ), що йде від донора до акцептора.

**Метод валентних зв'язків.** Уявлення В.Гейтлера та Ф.Лондона про механізм утворення хімічного зв'язку були розвинуті Дж.Слейтером і Л.Полінгом для багатоатомних молекул і становили основу *методу валентних зв'язків* (ВЗ). Він поряд з іншим методом – *методом молекулярних орбіталей* – застосовується в сучасній теорії хімічного зв'язку.

*Основні положення методу валентних зв'язків:*

1. Ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно напрямленими спінами, які належать двом атомам. Він локалізований між двома атомами – двохелектронний і двохцентровий;

2. Ковалентний зв'язок утворюється внаслідок перекривання атомних електронних хмар. При цьому в просторі між атомами електронна густина максимальна. Завдяки цьому зростають сили притягання між ядром атома й електронами. Це призводить до зменшення потенціальної енергії системи, тобто до утворення хімічного зв'язку.

3. Ковалентний зв'язок утворюється в тому напрямку, за якого перекривання атомних електронних хмар є максимальним.

Механізм утворення ковалентного зв'язку за обмінним механізмом у молекулах хлору та хлороводню з позицій методу ВЗ можна подати так:

електронна конфігурація атомів водню Н –  $1s^1$  та хлору – Cl  $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  свідчить, що їх зовнішні енергетичні рівні містять по одному неспареному електрону. У разі наближення атомів орбіталі цих електронів перекриваються, утворюючи спільні електронні пари.

**Властивості ковалентного зв'язку.** До основних властивостей ковалентного зв'язку належать: насиченість; кратність; напрямленість у просторі; полярність.

**Насиченість** – це здатність атомів утворювати обмежену числом орбіталей кількість хімічних зв'язків.

Атом кожного елемента утворює з іншими атомами певне число ковалентних зв'язків. Так, атоми елементів другого періоду, що мають на зовнішньому енергетичному рівні чотири орбіталі (одну  $s$ - і три  $p$ -), утворюють зв'язки, число яких не перевищує чотирьох. Атоми елементів інших періодів з більшим числом орбіталей на зовнішньому енергетичному рівні можуть утворювати більшу кількість зв'язків.

Наприклад, атоми азоту та фосфору, незважаючи на однакову кількість валентних електронів (п'ять), утворюють у сполуках різне максимальне число зв'язків: фосфор – п'ять, азот – чотири. Це пояснюється тим, що на зовнішньому енергетичному рівні атома фосфору є вільні  $d$ -орбіталі  $3s^2 3p^3 3d^0$ , на одну з яких може переходити розпарований електрон з  $3s$ -орбіталі:  $3s^1 3p^3 3d^1$ .

В атомі азоту на зовнішньому енергетичному рівні немає вакантних орбіталей (тому що він елемент другого періоду), на які міг би перейти електрон з  $2s$ -орбіталі. Тому атом азоту може утворювати не більше ніж чотири зв'язки.

Унаслідок насичуваності ковалентного зв'язку молекули мають певний склад:  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  і т.д., тобто в утворенні молекули беруть участь усі неспарені електрони атомів.

**Кратність ковалентного зв'язку** – це кількість спільних електронних пар, які зв'язують атоми під час утворення зв'язку.

Зв'язок між двома атомами за допомогою однієї спільної електронної пари називається **простим** (або **одинарним**), двох електронних пар – **подвійним**, трьох електронних пар – **потрійним**. Наприклад, у молекулах водню  $H_2$ , хлору  $Cl_2$ , бромі  $Br_2$ , йоду  $I_2$  атоми зв'язані одинарним зв'язком (Н – Н, Cl – Cl, Br – Br, I – I), у молекулі етилену  $C_2H_4$  існує подвійний зв'язок ( $C=C$ ), у молекулі азоту  $N_2$  – потрійний ( $N\equiv N$ ).

Залежно від способу перекривання електронних орбіталей розрізняють:  $\sigma$ - (рис. 4.5),  $\pi$ - (рис. 4.6а, б) та  $\delta$ -зв'язки (рис. 4.6в).

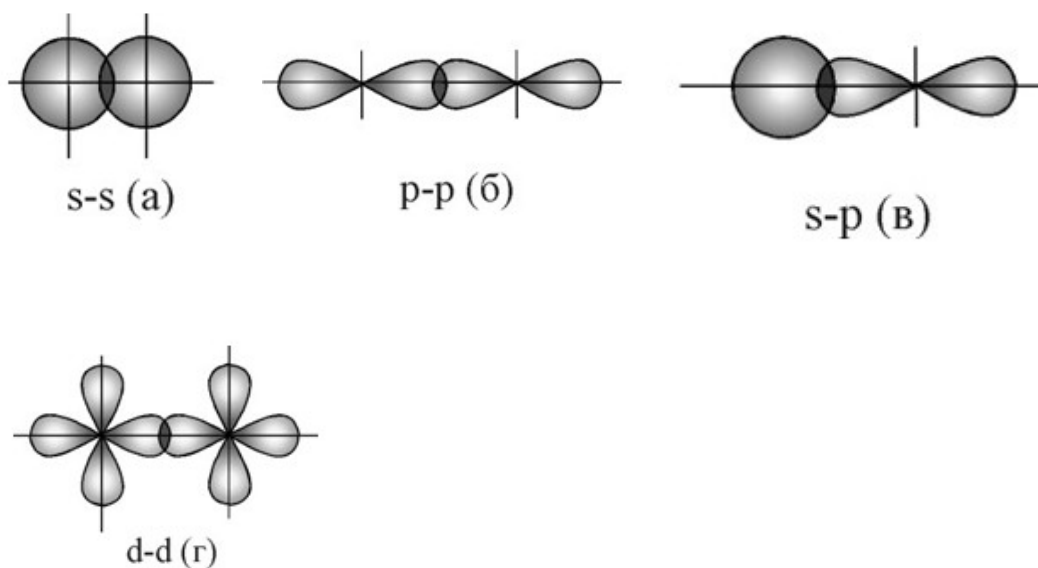


Рис. 4.5. Схеми утворення  $\sigma$ -зв'язків за рахунок перекривання s-s (а), p-p (б), s-p (в) та d-d (г) електронних орбіталей

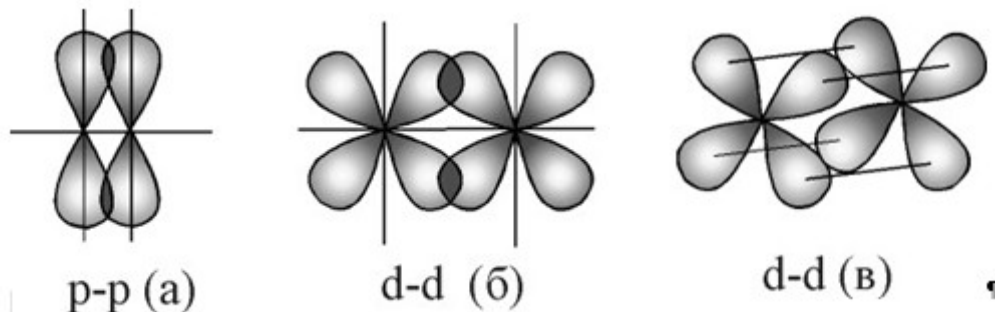


Рис. 4.6. Схеми утворення  $\pi$ - (а, б) та  $\delta$ - (в) зв'язків унаслідок перекривання p-p (а) та d-d (б, в) електронних орбіталей

$\sigma$ -зв'язок – це тип ковалентного хімічного зв'язку, який утворюється внаслідок перекривання електронних орбіталей по лінії, що з'єднує центри атомів.

Приклади утворення  $\sigma$ -зв'язків у молекулах фтору, води й аміаку наведені на рис. 4.7.

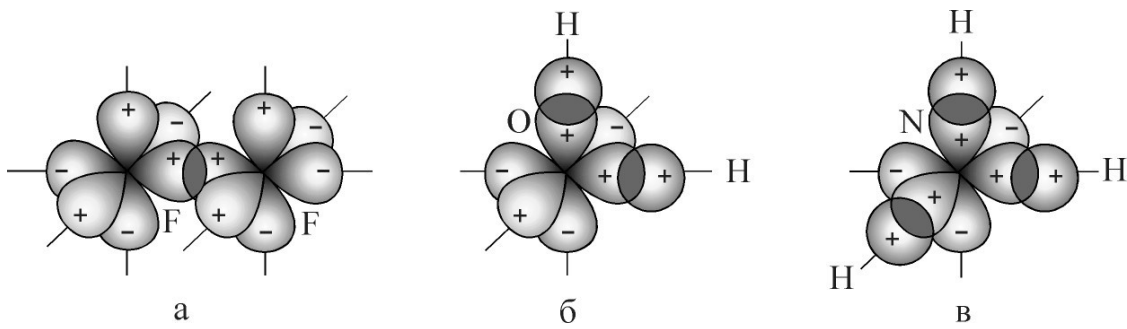


Рис. 4.7. Схеми утворення хімічних зв'язків у молекулах:  $F_2$  (а);  $H_2O$  (б) та  $NH_3$  (в)

$\pi$ -зв'язок – це тип ковалентного хімічного зв'язку, який утворюється внаслідок перекривання  $p$ -орбіталей двох атомів над і під лінією, що з'єднує центри атомів.

За утворення молекули води два атоми водню приєднуються до атома кисню (молекула типу  $AB_2$ ), який має два неспарені  $p$ -електрони, кожен з яких утворює з  $s$ -елекtrонами водню полярний ковалентний зв'язок. Але два  $p$ -електрони кисню спрямовані по координатних осях і кут між двома ковалентним зв'язками повинен становити  $90^\circ$ . У дійсності, унаслідок відштовхування іонів водню один від одного цей кут трохи більший, ніж прямиий і становить  $104,5^\circ$ . Унаслідок одностороннього розташування атомів водню центр позитивних зарядів перебуватиме біля атомів водню, а центр негативних зарядів зміститься до атомів кисню. Тобто молекула води є сильно полярною молекулою (рис. 4.8).

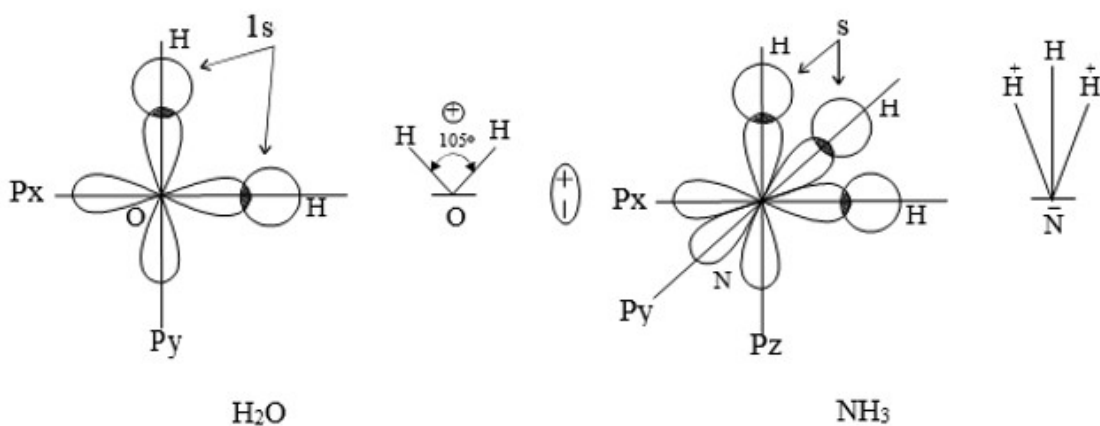


Рис. 4.8. Утворення молекули  $H_2O$  та  $NH_3$

Для молекули типу  $AB_3$  (наприклад,  $NH_3$ ) в утворенні зв'язку між атомами азоту та водню беруть участь три  $p$ -електрони азоту та  $s$ -

електрони атомів водню. Азот має більшу електронегативність, ніж водень, і тому молекула аміаку буде теж полярною (рис. 4.7).

**Полярність молекул.** За розподілом електричних зарядів між атомами в молекулі розрізняють **полярні та неполярні молекули**. При цьому до уваги береться взаємне розташування спільної електронної пари між атомами в молекулі. Якщо ковалентний зв'язок утворений однаковими атомами, то електронна пара розміщена на однаковій відстані від них і центри позитивних і негативних зарядів у такій молекулі розташовуватимуться в одній точці. Така молекула називається **неполярною**.

Якщо один з атомів здатний більш сильно притягувати електрони (є більш електронегативним), то електронна пара буде зміщена до нього й молекула матиме два полюси (**полярна молекула**). Чим більша електронегативність одного з атомів, тим більш полярною буде молекула. Ступінь полярності визначається дипольним моментом, що дорівнює добутку величини елементарного електричного заряду ( $4,8 \cdot 10^{-10}$  ел. ст. од.) на відстань між зарядами в ангстремах Å ( $10^{-8}$  см).

За ступенем зміщення спільної електронної хмари зв'язок у молекулі може бути неполярним, полярним або іонним. Неполярний і іонний зв'язки – це граничні випадки полярного ковалентного зв'язку.

Під час хімічних реакцій, наприклад під час горіння натрію у хлорі, неспарені електрони *s*-орбіталі атома натрію та *p*-орбіталей атома хлору утворюють спільну електронну пару, яка повністю зміщується до атома хлору як більш електронегативного елемента.

У молекулах органічних сполук ступінь полярності залежатиме від просторового розташування атомів та від замісників, які входять до її складу. Так, бензол – неполярна молекула, але його похідні вже матимуть різний ступінь полярності (рис. 4.9).

Отже, у механізмах виникнення іонного, ковалентного полярного та ковалентного неполярного зв'язку немає принципової відмінності. Вони відрізняються лише за ступенем поляризації спільних електронних пар. Природа хімічного зв'язку єдина.

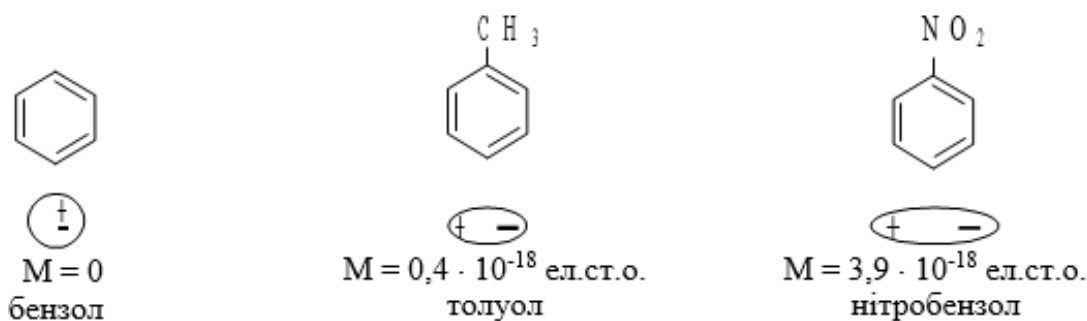


Рис. 4.9. Вплив заміщувачів на полярність молекул бензолу

Для оцінки полярності зв'язку використовують величину різниці у значеннях відносної електронегативності атомів ( $\Delta\text{ВЕН}$ ), що утворюють зв'язок. Чим більша величина  $\Delta\text{ВЕН}$ , тим сильніше виражена полярність зв'язку, тобто тим більший ступінь іонності зв'язку.

Вважається, якщо:

$\Delta\text{ВЕН} = 0$  – зв'язок ковалентний неполярний;

$0 < \Delta\text{ВЕН} < 2,0$  – зв'язок ковалентний полярний;

$\Delta\text{ВЕН} > 2,0$  – зв'язок іонний.

Гранично високе значення  $\Delta\text{ВЕН}$  у сполуці CsF ( $\Delta\text{ВЕН} = 4,1 - 0,86 = 3,24$ ).

Насправді ж зв'язки не бувають іонними на 100%. Експериментально визначено, що навіть у такій сполуці, як CsF, іонний зв'язок виражений тільки на 89%, тому говорять про ступінь або частку іонності зв'язку. У багатьох сполуках зв'язок між атомами має проміжний характер між іонним і ковалентним.

**Гібридизація атомних орбіталей.** Хімічний зв'язок утворюється тоді, коли орбіталі, які перекриваються, мають однакову симетрію відносно лінії зв'язку. З умов симетрії випливає, що електрони s-орбіталей можуть брати участь лише в утворенні  $\sigma$ -зв'язків, електрони p-орбіталей – в утворенні  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків, а електрони d-орбіталей – в утворенні  $\sigma$ -,  $\pi$ - та  $\delta$ -зв'язків. Способи перекривання f-орбіталей ще різноманітніші. Прагнення атома до утворення більш стабільних молекул шляхом формування міцніших і більш спрямованих ковалентних зв'язків обумовлює зміну форми атомної орбіталі – гібридизацію. За гібридизації початкова форма й енергія орбіталей взаємно змінюються та утворюються нові орбіталі, але вже однакової форми з однаковою енергією. Число гібридизованих орбіталей дорівнює числу орбіталей, які беруть участь у гібридизації. Гібридизовані орбіталі асиметричні та більш

втягнуті з одного боку від ядра в напрямку утворення хімічних зв'язків і тому зумовлюють краще перекривання електронних орбіталей. Унаслідок цього хімічний зв'язок, що утворюється за участю гібридизованої орбіталі, міцніший, ніж утворений завдяки електронам окремих вихідних орбіталей. Отже, гібридизація пов'язана з енергетичним виграшем унаслідок утворення міцніших зв'язків і більш симетричного розподілу електронної густини в молекулі.

Тип гібридизації визначається типом і кількістю орбіталей, що беруть участь у гібридизації. Якщо гібридизовані орбіталі утворюють одна  $s$ - і одна  $p$ -орбіталь, то кажуть про  $sp$ -гібридизацію і  $sp$ -гібридизовані орбіталі, а якщо одна  $s$ - і три  $p$ -орбіталі, то кажуть про  $sp^3$ -гібридизацію і  $sp^3$ -гібридизовані зв'язки і т.д.

**$sp$ -гібридизація.** За гібридизації однієї  $s$ - і однієї  $p$ -орбіталі виникають дві  $sp$ -гібридизовані орбіталі, розміщені симетрично під кутом  $180^\circ$  (рис.4.10). Зв'язки, які утворюються за участю електронів цих орбіталей, також розташовуються під кутом  $180^\circ$ . Такий тип гібридизації має місце за утворення галогенідів елементів II групи періодичної системи: Be(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), атоми яких у валентному стані мають неспарені  $s$ - і  $p$ -електрони. У молекул елементів інших груп, наприклад  $O=C=O$ ,  $H-C\equiv C-H$ ,  $\sigma$ -зв'язки утворені  $sp$ -гібридними орбіталями атома карбону.



Рис. 4.10. Схема  $sp$ -гібридизації

**$sp^2$ -гібридизація.** Гібридизація однієї  $s$ - і двох  $p$ -орбіталей приводить до утворення  $sp^2$ -гібридизованих орбіталей, розташованих під кутом  $120^\circ$  (рис. 4.11). Під таким самим кутом розміщуються зв'язки, утворені електронами цих орбіталей. Такий тип гібридизації характерний для молекул елементів III групи періодичної системи, атоми яких у збудженому стані мають електронні структури  $ns^1 np^2$ , що утворюють гібридні зв'язки. Молекули  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlF_3$  – це сполуки, які містять  $sp^2$ -гібридизовані зв'язки. Наприклад, молекула  $BCl_3$  внаслідок  $sp^2$ -гібридизації орбіталей атома бору має форму плоского трикутника.

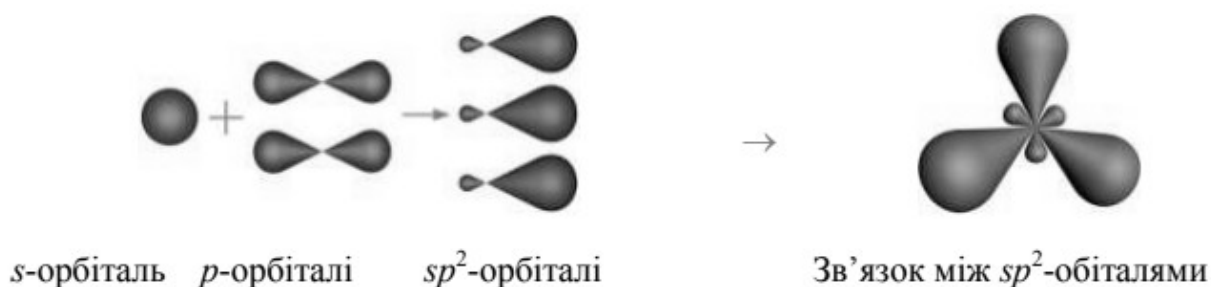


Рис. 4.11. Схема *sp*<sup>2</sup>-гібридизації

В атомів елементів II групи періодичної системи *sp*<sup>2</sup>-гібридизовані орбіталі утворюються, якщо валентна *s*-орбіталь не заповнена електронною парою, і цей атом утворює три  $\sigma$ -зв'язки. Молекули з *sp*<sup>2</sup>-гібридизацією утворюють також елементи інших груп, наприклад карбон в етилені C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

***sp*<sup>3</sup>-гібридизація.** Гібридизація чотирьох орбіталей: однієї *s*- і трьох *p*-орбіталей призводить до *sp*<sup>3</sup>-гібридизації, за якої чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані в просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом 109°28' (рис. 4.12). Тетраедричне розміщення зв'язків і форма тетраедра характерні для багатьох сполук чотиривалентного карбону, наприклад у молекулах CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>. Прикладами сполук елементів інших груп періодичної системи, у яких тетраедрична будова зумовлена *sp*<sup>3</sup>-гібридизацією валентних орбіталей центрального атома, є іони BeF<sub>4</sub><sup>2-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

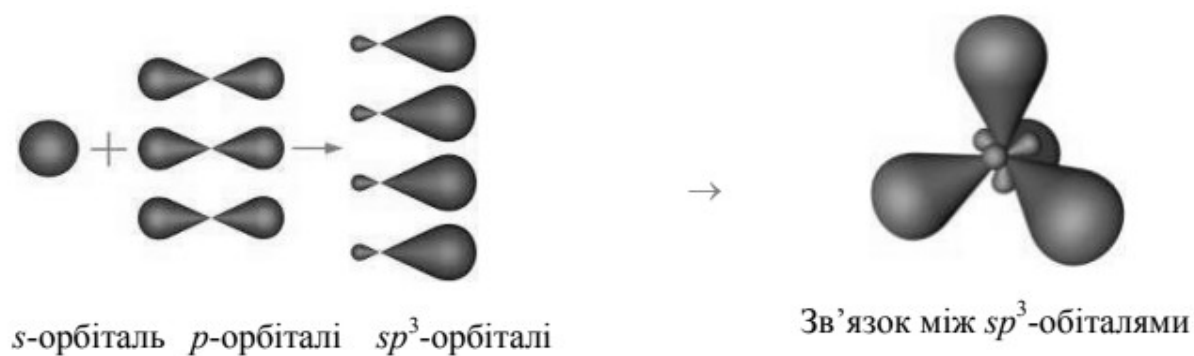


Рис. 4.12. Схема *sp*<sup>3</sup>-гібридизації

Крім розглянутих вище, можливі й інші типи гібридизації валентних орбіталей і відповідні їм просторові конфігурації молекул. В елементів третього і наступних періодів в утворенні гібридизованих зв'язків можуть брати участь *d*- і *f*-орбіталі. Комбінація однієї *s*-, трьох *p*- і

однієї  $d$ -орбіталі приводить до  $sp^3d$ -гібридизації. Це відповідає просторовій орієнтації  $sp^3d$ -гібридизованих орбіталей до вершин тригональної біпіраміди. У випадку  $sp^3d^2$ -гібридизації шість  $sp^3d^2$ -гібридизованих орбіталей орієнтовані до вершин октаедра. Октаедрична структура молекули  $SF_6$ , йонів  $[SiF_6]^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  і багатьох інших пояснюється  $sp^3d^2$ -гібридизацією атомних орбіталей центрального атома. Орієнтація семи орбіталей до вершин пентагональної біпіраміди відповідає  $sp^3d^3$ - або  $sp^3d^2f$ -гібридизації валентних орбіталей центрального атома молекули. Хімічний зв'язок між атомами в молекулі локалізований, тобто електронна пара одночасно належить двом атомам (двоцентровий зв'язок). Проте іноді під час утворення хімічного зв'язку електронні пари можуть розміщуватися між кількома атомами (зв'язок багатоцентровий) так, що неможливо визначити, яким саме атомам належать окремі пари електронів. Такі зв'язки називаються нелокалізованими.

### 4.3. Іонний тип зв'язку

Цей тип зв'язку базується на уявленнях, що протилежні за властивостями атоми металів і неметалів з'єднуються один з одним унаслідок дії сил електростатичної взаємодії протилежно заряджених частинок – іонів. Іони утворюються з атомів за переходу електронів атома металу на зовнішню оболонку атома неметалу (рис. 4.13). Так, молекула хлориду натрію утворюється за реакцією:

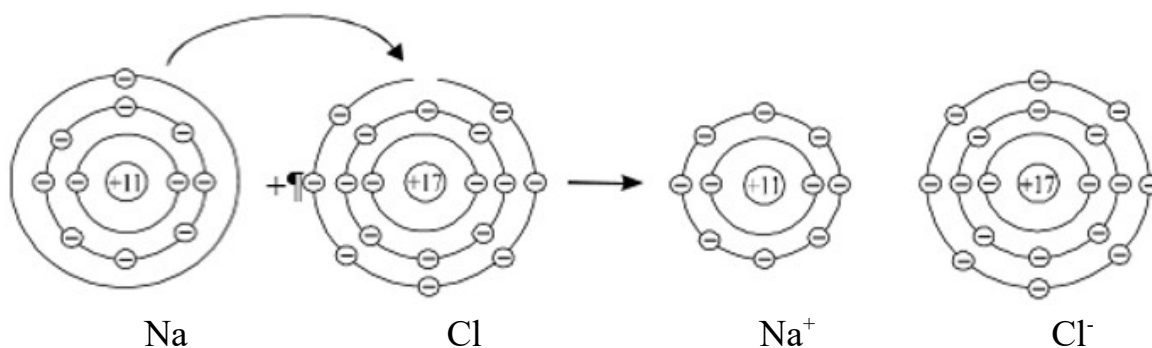
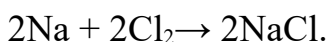
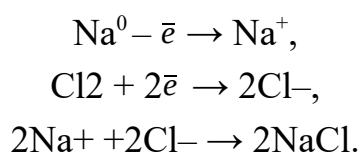


Рис. 4.13. Схема утворення молекули натрій хлориду

Схематично механізм утворення іонного зв'язку можна зобразити так:



Таким чином, перехід електрона від атома натрію до атома хлору утворює заряджені частинки із завершеною електронною оболонкою, схожою на електронну оболонку найближчого інертного газу, яка є стійкою електронною конфігурацією. За іонним типом зв'язку утворюється переважна більшість солей.

Утворені сполучення іонів NaCl – це іонні асоціати. У вигляді молекул вони існують тільки в газоподібному стані (за високих температур). Форма існування іонних сполук за звичайних умов – тверді кристалічні речовини.

Характерною ознакою іонного зв'язку (на відміну від ковалентного) є його *ненасиченість і ненапрявленість у просторі*. Тому іони  $\text{Na}^+$ , наприклад, можуть взаємодіяти з іонами  $\text{Cl}^-$  у будь-якому напрямку, притягуючи певне їх число. Це зумовлює утворення не простих молекул, а іонних кристалів, що складаються з великого числа іонів. Молекули в цьому випадку відсутні. Наприклад, у кристалі NaCl кожний іон  $\text{Na}^+$  взаємодіє з шістьма іонами  $\text{Cl}^-$  і навпаки (рис. 4.14).

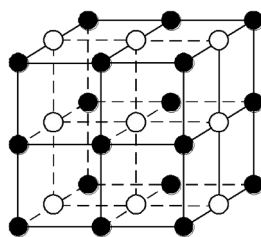


Рис. 4.14. Структура кристалів NaCl

Кристалічні ґратки іонних сполук складаються із закономірно розташованих позитивно й негативно заряджених іонів.

Енергія іонного зв'язку визначається кулонівськими силами притягання протилежно заряджених іонів. Вона залежить від значень енергії іонізації атома металу та спорідненості до електрона атома неметалу. Чим менша перша величина і більша друга, тим енергетично вигіднішим є утворення іонної сполуки, тим вищою є енергія зв'язку.

Так, у ряді солей NaF–NaCl–NaBr–NaI енергія зв'язку знижується. Це пояснюється зменшенням спорідненості до електрона в ряду від F до I. Аналогічний висновок дає величина  $\Delta V_{\text{ЕН}}$  атомів, що утворюють зв'язок.

Іонні речовини утворюються під час сполучення не лише одноатомних, а й багатоатомних багатозарядних іонів: наприклад, NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – іонні сполуки. У їх кристалічних ґратках розташовані відповідно іони: Na<sup>+</sup> і OH<sup>-</sup>, Ba<sup>2+</sup> і OH<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> і NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> і HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Al<sup>3+</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Іонні сполуки утворюють атоми елементів, що різко відрізняються за значеннями електронегативності. Наприклад, сполуки металів I та II груп головних підгруп із неметалами VI та VII груп головних підгруп – оксиди, галогеніди, сульфідні, гідроксиди та кисневмісні солі цих металів.

#### 4.4. Водневий тип зв'язку

Водневий зв'язок характерний для молекул, до складу яких входить водень, сполучений з атомами дуже електронегативних елементів (F, O, N та ін.) (рис. 4.15).

Він утворюється між молекулами як результат взаємодії іонів водню однієї з молекул з електронегативними атомами іншої молекули. У таких молекулах зв'язуючу електронну пару дуже зміщено в бік електронегативного атома, який набуває негативного заряду.

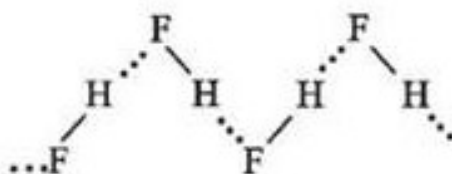


Рис. 4.15. Утворення водневого зв'язку між молекулами H–F

Іон водню, що має маленький розмір і сильний позитивний заряд, може притягуватися до електронної оболонки сусідніх молекул і утворювати зв'язок. Так, у молекулах води між іонами водню й кисню сусідніх молекул утворюється досить сильний водневий зв'язок,

що надає воді цілий ряд аномальних властивостей (рідкий стан, високу питому теплоємність та інші).

З позиції методу валентних зв'язків водневий зв'язок є трицентровим, оскільки одна електронна орбіталь водню забезпечує зв'язок з трьома атомами. Для цього зв'язку характерні напрямленість у просторі та насичуваність.

Водневий зв'язок тим сильніший, чим більша електронегативність атома-партнера і чим менші його розміри. Вона характерна насамперед для сполук фтору, а також кисню, меншою мірою – для азоту, хлору та сірки. Відповідно до цього змінюється і енергія водневого зв'язку. Так, енергія водневого зв'язку  $H...F$  становить близько 40 кДж/моль, зв'язку  $H...O$  – 20 кДж/моль,  $H...N$  – 8 кДж/моль.

Водневий зв'язок слабший за іонний і ковалентний. Його енергія становить 8–40 кДж/моль, тобто в 15–20 разів менша за енергію ковалентного зв'язку. Для порівняння: енергія водневого зв'язку льоду  $O-H...O$  дорівнює 20 кДж/моль, що становить лише 4,3% енергії ковалентного зв'язку  $H-O$ .

Водночас водневий зв'язок відіграє важливу роль в асоціації молекул, кристалізації, утворенні кристалогідратів, розчиненні сполук та інших хімічних процесах. В аміаку неподілена електронна пара азоту й полярність зв'язку  $N-H$  зумовлюють утворення між молекулами  $NH_3$  водневого зв'язку. Тому аміак досить легко зріджується і має високу температуру кипіння.

Завдяки здатності утворювати водневі зв'язки і вступати в донорно-акцепторну взаємодію рідкі  $HF$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  є гарними іонізуючими розчинниками. Фтор воднева кислота, на відміну від її аналогів  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ , не виявляє властивостей сильної кислоти.

Розрізняють *міжмолекулярний, внутрішньомолекулярний і міжатомний водневий зв'язок.*

Механізм утворення *міжмолекулярного водневого зв'язку* (на прикладі молекули води) пояснюється таким чином: атоми  $H$  у молекулі  $H_2O$  зв'язані з атомами  $O$  за допомогою полярного ковалентного зв'язку. Спільні електронні пари сильно зміщуються до атома електронегативного елемента (до атома кисню). Унаслідок цього атом  $O$  набуває значного ефективного негативного заряду, а атом водню майже втрачає електронну хмару. Між протоном водню однієї молекули води й негативно зарядженим атомом кисню іншої молекули води виникає електростатична

взаємодія, яка зумовлює утворення водневого зв'язку. Крім того, виникнення водневого зв'язку зумовлює також донорно-акцепторна взаємодія, оскільки атом водню має вакантну орбіталь, а атом електронегативного елемента – неподілену електронну пару.

Унаслідок утворення водневого зв'язку молекули води асоційовані й мають ажурну просторову структуру (рис. 4.16). Це призводить до аномально високих температур танення льоду та кипіння води.

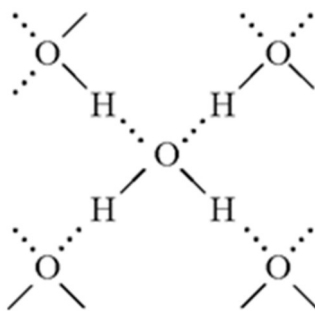


Рис. 4.16. Схема утворення водневого зв'язку

Утворення водневих зв'язків приводить до такого розміщення молекул води, коли вони стикаються одна з одною своїми різнойменними полюсами. Молекули утворюють шари, причому кожна з них зв'язана з трьома молекулами, що належать до того самого шару, і з однією – із сусіднього шару. Структура льоду належить до найменш щільних структур, у ній є пустоти, розміри яких трохи перевищують розміри молекули  $H_2O$ .

Під час танення льоду руйнується лише частина водневих зв'язків. Тому за температур, близьких до  $0^{\circ}C$ , рідка вода містить залишки структури льоду й окремі молекули, що відірвалися від них. Останні можуть розміщуватися і в пустотах «льодяних» агрегатів, унаслідок чого досягається щільніша упаковка молекул. Саме тому під час танення льоду об'єм води зменшується, а її густина зростає. У процесі нагрівання води триває розрив водневих зв'язків, що призводить до зменшення об'єму води і підвищення її густини. В інтервалі температур від  $0$  до  $4^{\circ}C$  цей ефект переважає над тепловим розширенням, тож густина води продовжує зростати. Проте з нагріванням вище за  $4^{\circ}C$  переважає вплив теплового руху молекул і густина води зменшується. Тому за температури  $4^{\circ}C$  вода має максимальну густина.

Під час нагрівання води частина теплоти витрачається на розрив водневих зв'язків (енергія розриву водневого зв'язку у воді становить приблизно 25 кДж/моль). Цим і пояснюється висока теплоємність води. Водневі зв'язки між молекулами води повністю розриваються тільки тоді, коли вода переходить у пару. За температури 20°C у рідкій воді зберігається ще близько половини водневих зв'язків.

Водневий зв'язок може виникати не тільки між атомами різних сполук, а й між атомами однієї молекули. Найчастіше внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок утворюється в молекулах органічних сполук, які містять у своєму складі групи  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  тощо.

Особливо поширені водневі зв'язки в молекулах білків, нуклеїнових кислот та інших біологічно важливих сполук, а тому ці зв'язки відіграють важливу роль у хімії процесів життєдіяльності.

#### 4.5. Металічний тип зв'язку

*Металічний зв'язок* – це багатоцентровий зв'язок, який існує у металах та їх сплавах між позитивно зарядженими іонами та валентними електронами, що є спільними для всіх атомів.

У металів енергія іонізації атомів є нижчою, ніж у неметалів. Тому в них валентні електрони легко відриваються від окремих атомів і стають спільними для всього кристалу. Так утворюються позитивно заряджені іони й електронний газ – сукупність рухливих електронів. У кристалі металу спільні електрони зв'язують багато іонів.

Металічний зв'язок подібний до ковалентного. В основі виникнення цих зв'язків лежать процеси утворення спільних валентних електронів. Однак у сполуках із металічним зв'язком валентні електрони є спільними для всього кристалу, а в сполуках із ковалентним – лише для двох сусідніх атомів. Поряд із тим металічний зв'язок дещо подібний до іонного, адже у вузлах кристалічних решіток перебувають іони.

Металічний зв'язок є ненапрямленим, оскільки валентні електрони розподілені по всьому кристалу майже рівномірно. Незважаючи на те що у вузлах кристалічних ґраток розташовані позитивні іони, кристалічні решітки металів досить стабільні. Ця стабільність зумовлена електростатичним притяганням іонів і узагальнених електронів, що безперервно рухаються між іонами. Енергія металічного зв'язку менша за енергію ковалентного зв'язку.

Металічний зв'язок унаслідок наявності вільних електронів (електронного газу) обумовлює характерні загальні властивості металів і сплавів, зокрема теплову й електричну провідності. Температури плавлення та кипіння різних металів мають широкий діапазон значень: так, температура плавлення найбільш низькоплавкого металу ртуті становить  $39,9^{\circ}\text{C}$ , а найбільш тугоплавкого вольфраму –  $3380^{\circ}\text{C}$ .

Металічний зв'язок характерний для металів у твердому та рідкому станах і зумовлює всі фізичні та хімічні властивості металів і сплавів. У пароподібному стані метали одноатомні.

### **Запитання для самоконтролю**

1. Що таке хімічний зв'язок? Як він утворюється?
2. Які типи хімічного зв'язку ви знаєте? Навести коротку характеристику кожного з них.
3. Охарактеризуйте ковалентний тип зв'язку й опишіть механізм його утворення. Наведіть приклади сполук, які утворюються за допомогою цього типу зв'язку.
4. Ковалентний полярний і неполярний типи зв'язку. Їх властивості.
5. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку. Навести приклад.
6. У чому суть іонного зв'язку? Чим він відрізняється від ковалентного? Навести приклади сполук з іонним зв'язком.
7. Чому молекули бувають полярними та неполярними?

## Тема 5. ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

### 5.1. Класифікація неорганічних сполук

На сьогодні відомо понад 10млн сполук, серед яких понад 100 тис. – неорганічні. Для зручності вивчення їх класифікують – об'єднують у групи залежно від будови та властивостей. Знаючи властивості класу, можна легко перенести їх на окремих представників.

Усі відомі речовини умовно можна розділити на *прості та складні*. *Прості* речовини складаються з атомів одного елемента, а *складні* – з атомів двох або кількох елементів. Простих речовин (з урахуванням алотропних модифікації) відомо близько 400, складних – близько 200 тисяч. Усі прості речовини поділяють на *метали* (Na, K, Mg, Ag та ін.) і *неметали* (Cl<sub>2</sub>, S, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> та ін.). Цей поділ обумовлений різницею будови атомів елементів. З переходом до кожного наступного елемента в головній підгрупі або періоді періодичної системи спостерігається плавна зміна металічних і неметалічних властивостей.

Поділ елементів на метали і неметали умовний, оскільки деякі з них за фізичними властивостями – метали, але за хімічними їх не можна віднести до типових металів. Залежно від умов вони виявляють як металічні так і неметалічні властивості (Be, Ge, Sn, Pb). Сполуки таких елементів відносять до амфотерних.

Прості речовини – форма існування елементів у природі. Той самий хімічний елемент може утворювати кілька різних простих речовин – алотропних видозмін. Здатність елемента утворювати відповідні алотропні видозміни зумовлена будовою атома, що визначає тип хімічного зв'язку, будову молекул і кристалів. Алотропні видозміни розрізняють за складом простої речовини певного елемента (кисень O<sub>2</sub>, і озон O<sub>3</sub>) та розміщенням атомів у молекулах або кристалах (карбон у вигляді графіту, алмазу). Здатність утворювати кристали різної форми (поліморфні видозміни) характерна для складних речовин. Кожна алотропна (поліморфна) видозміна стійка лише за певних зовнішніх умов (температура, тиск).

*Складні* речовини можуть мати *неорганічну або органічну* природу. Неорганічні речовини класифікують за кількістю елементів, що входять до їх складу (бінарні, тринарні, тетрарні тощо), або поділяють на класи за хімічними властивостями – функціональними ознаками (оксиди, основи,

кислоти, солі тощо), які цим речовинам властиві в хімічних реакціях. Поділ складних речовин за функціональними ознаками більш раціональний і набагато полегшує вивчення їхніх хімічних властивостей

Найважливіші класи неорганічних сполук – оксиди, основи (гідроксиди), кислоти та солі (рис. 5.1).

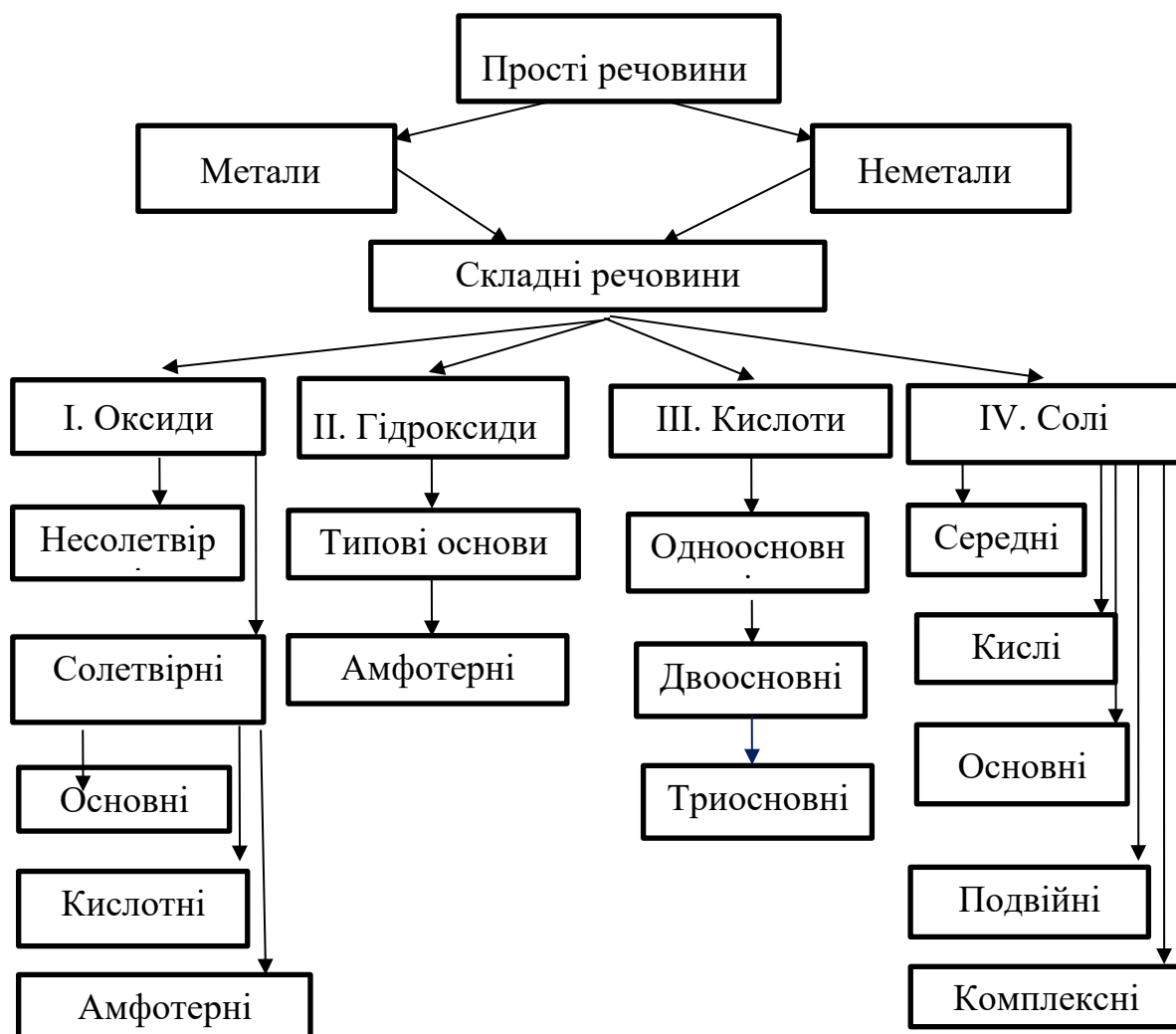


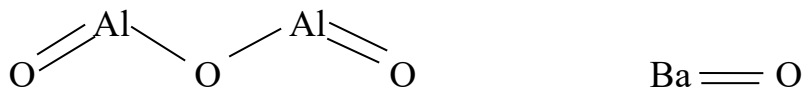
Рис. 5.1. Схема зв'язків між класами неорганічних сполук

## 5.2. Оксиди

*Оксидами* називають речовини, що складаються з двох елементів, один з яких кисень у ступені окиснення  $-2$ . Загальна формула оксидів:  $E_xO_y$ , де  $E$  – атом елемента, який утворює оксид;  $O$  – атом кисню;  $x, y$  – відповідно кількість атомів елемента й кисню ( $Na_2O, CO_2, Cr_2O_3, P_2O_5, PbO, SO_3, Li_2O, SiO_2$ ).

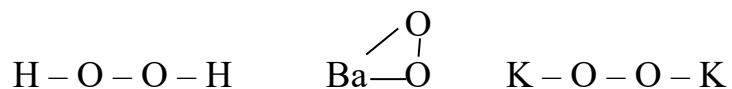
Практично всі елементи утворюють оксиди, за винятком трьох інертних елементів – гелію, неону й аргону.

В оксидах атоми кисню сполучаються з атомами інших елементів і не зв'язані між собою.



Сполуки елементів з киснем, у молекулах яких є зв'язок між двома атомами кисню, називають *пероксидами*. Пероксиди можна розглядати як особливу групу кисневих сполук елементів. За своїми хімічними властивостями вони суттєво відрізняються від звичайних оксидів. Часто пероксиди розглядають як солі пероксиду водню  $\text{H}_2\text{O}_2$  до складу якого входить пероксидна група  $-\text{O}-\text{O}-$ . У пероксидах атоми кисню зв'язані між собою, тоді як в оксидах кисень зв'язаний безпосередньо з іншим елементом.

Наприклад, пероксид калію  $\text{K}_2\text{O}_2$ , пероксид барію  $\text{BaO}_2$ , пероксид сірки  $\text{SO}_4$  тощо. Графічне зображення формул цих пероксидів таке:



### Номенклатура оксидів

Хімічну (систематичну) назву оксидів складають з двох слів: перше – назва елемента в називному відмінку, друге – оксид (кальцій оксид  $\text{CaO}$ , літій оксид  $\text{Li}_2\text{O}$ , натрій оксид  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Якщо елемент може утворювати кілька оксидів, то в назві оксиду після назви елемента вказують у дужках його валентність. Наприклад: хром(II) оксид  $\text{CrO}$ , хром(III) оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , хром(VI) оксид  $\text{CrO}_3$ . Якщо елемент утворює тільки один оксид, його називають просто оксидом, не вказуючи ступінь окиснення елемента, наприклад оксид магнію ( $\text{MgO}$ ).

Іноді в навчальній літературі зустрічаються назви, що вказують на число атомів кисню в оксидах. Наприклад: триоксид хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , триоксид сірки  $\text{SO}_3$ , чотириоксид осмію  $\text{OsO}_4$ . Такі назви не відповідають міжнародній термінології, і їх потрібно уникати.

У хімічній літературі часто використовуються і зовсім застарілі назви. Наприклад, якщо відомі дві сполуки з киснем, то оксид, у якому

елемент виявляє нижчий ступінь окиснення, називають закисом, а якщо вищий – окисом (закис міді  $\text{Cu}_2\text{O}$ , окис міді  $\text{CuO}$ ).

#### *Класифікація оксидів*

Усі оксиди можна поділити на дві неоднакові за кількістю групи. Перша – так звані несолетворні оксиди, які не виявляють ні кислотних, ні основних властивостей, тобто вони не утворюють солей. До них належить невелика кількість оксидів, зокрема карбон(II) оксид  $\text{CO}$ , силіцій(II) оксид  $\text{SiO}$ , нітроген(I) оксид  $\text{N}_2\text{O}$ , нітроген(II) оксид  $\text{NO}$ . До другої групи належить переважна частина всіх інших оксидів. Це – солетвірні оксиди, які в реакціях з кислотами або основами утворюють солі:



Серед солетвірних виділяють *основні, кислотні й амфотерні* оксиди.

Зміна хімічного характеру оксидів – від основного через амфотерний до кислотного – відбиває закономірності зміни властивостей елементів від металів до неметалів. Це явище можна спостерігати в межах періодів і груп Періодичної системи Д.І.Менделєєва. Так, елементи II періоду утворюють вищі оксиди, властивості яких поступово змінюються від основних ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) через амфотерні ( $\text{BeO}$ ) до кислотних ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ).

Елементи III періоду також утворюють основні оксиди ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ), амфотерні ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) і кислотні ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ). З переходом до великих періодів закономірність змін характеру оксидів спостерігається в межах рядів. Так, елементи IV періоду четвертого ряду утворюють основні ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ) оксиди, амфотерні ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) і кислотні ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ). У п'ятому ряду IV періоду ця закономірність повторюється.

Таким чином, можна зробити висновок, що в межах малих періодів і рядів великих періодів із зростанням атомної маси елементів характер вищих оксидів закономірно змінюється від основних через амфотерні до кислотних.

Зміну в характері утворених оксидів можна спостерігати в межах груп і підгруп періодичної системи. Із збільшенням атомної маси елемента в підгрупі нарастають основні властивості у відповідних оксидів.

У межах груп із зростанням порядкового номера елемента (Е) заряд його іона не змінюється, але завдяки збільшенню кількості енергетичних рівнів зростає радіус. Це призводить до послаблення зв'язку Е – О, тобто він стає більш ковалентно-полярним (або іонним) і це супроводжується наростання основних властивостей оксидів.

Зміну в характері утворених оксидів можна спостерігати для того самого елемента, коли він виявляє різні ступені окиснення й утворює кілька оксидів. Наприклад, хром утворює три оксиди: CrO – основний, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – амфотерний, CrO<sub>3</sub> – кислотний. Це явище можна пояснити тим, що із збільшенням заряду іона зменшується його радіус, унаслідок чого змінюється тип хімічного зв'язку від іонного до ковалентного полярного. Тому оксиди, у яких ступінь окиснення металу нижчий, є основними, вищий – кислотними, проміжний – амфотерними (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

**Оксиди різної природи, утворені тим самим елементом**

Основні оксиди	Амфотерні оксиди	Кислотні оксиди
MnO	MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>3</sub> *
VO	VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Примітка: \* – такого оксиду не добуто, але його солі досить стійкі.

**Основні оксиди, гідрати яких – основи.** Основними є оксиди, утворені типовими металами зі ступенем окиснення від +1 до +2, рідше +3. Таку здатність мають насамперед елементи лужних (Li, Na, K, Rb, Cs) і лужноземельних (Ca, Sr, Ba) металів, а також оксиди Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(II) та Cr(II). Основним оксидам відповідає гідратна форма основ. Наприклад:

- Li<sub>2</sub>O (гідратна форма – LiOH),
- Na<sub>2</sub>O (гідратна форма – NaOH),
- Rb<sub>2</sub>O (гідратна форма – RbOH),
- MgO (гідратна форма – Mg(OH)<sub>2</sub>),
- CaO (гідратна форма – Ca(OH)<sub>2</sub>),
- BaO (гідратна форма – Ba(OH)<sub>2</sub>),
- MnO (гідратна форма – Mn(OH)<sub>2</sub>),

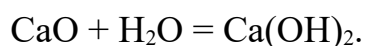
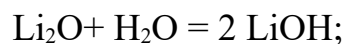
FeO (гідратна форма – Fe(OH)<sub>2</sub>),

CrO (гідратна форма – Cr(OH)<sub>2</sub>).

В основних оксидах переважно реалізується іонний хімічний зв'язок, за н.у. усі вони – тверді речовини.

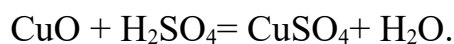
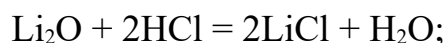
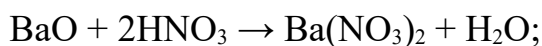
#### *Хімічні властивості основних оксидів*

1. Оксиди лужних (Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O) та лужноземельних (CaO, SrO, BaO) металів взаємодіють із водою з утворенням основ:

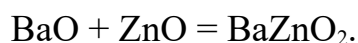
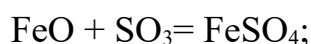
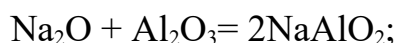
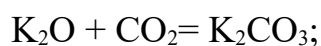


Оксиди Cu (II), Fe (II) та Fe (III) з водою не взаємодіють.

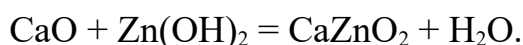
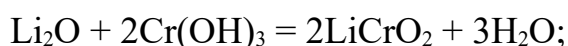
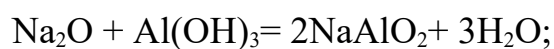
2. Взаємодія з кислотами з утворенням солей і води:



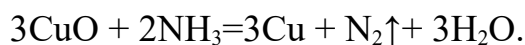
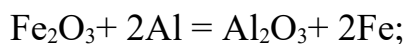
3. Взаємодія з кислотними й амфотерними оксидами з утворенням солей:



4. Взаємодія з амфотерними гідроксидами з утворенням солей і води:



5. Участь в окисно-відновних реакціях:



**Кислотні оксиди, гідрати яких – кислоти.** Ці оксиди ще називають *ангідридами* кислот. Кислотними є оксиди неметалів і металів у високих (+5–+7) ступенях окиснення. У кислотних оксидах реалізується ковалентний полярний хімічний зв'язок, за н.у. вони перебувають у газовому (CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>), рідкому (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) або твердому (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) стані.

CO<sub>2</sub> (гідратна форма – H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>);

SiO<sub>2</sub> (гідратна форма – H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>);

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (гідратна форма – HNO<sub>3</sub>);

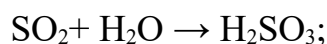
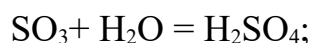
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (гідратна форма – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>);

SO<sub>2</sub> (гідратна форма – H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>);

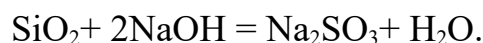
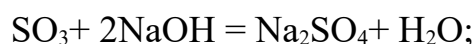
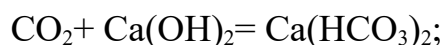
SO<sub>3</sub> (гідратна форма – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

*Хімічні властивості кислотних оксидів*

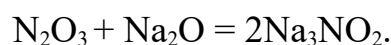
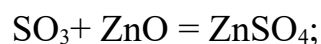
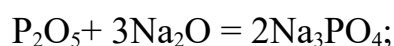
1. Взаємодія з водою з утворенням кислот:



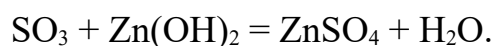
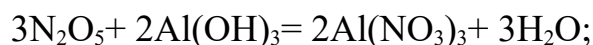
2. Взаємодія з лугами з утворенням солей:



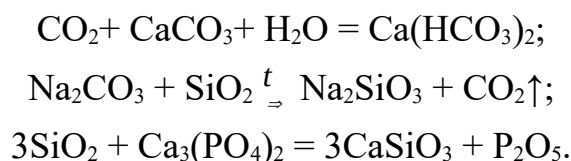
3. Взаємодія з основними й амфотерними оксидами з утворенням солей:



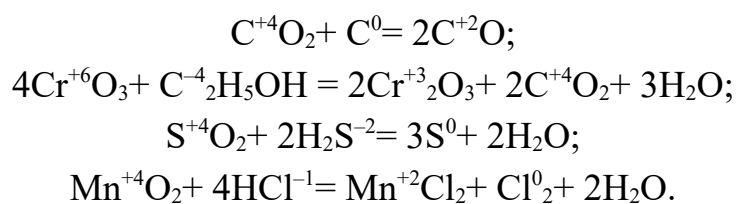
4. Взаємодія з амфотерними гідроксидами з утворенням солей і води:



5. Взаємодія у розчинах із середніми солями відповідних кислот з утворенням солей (якщо це можливо):

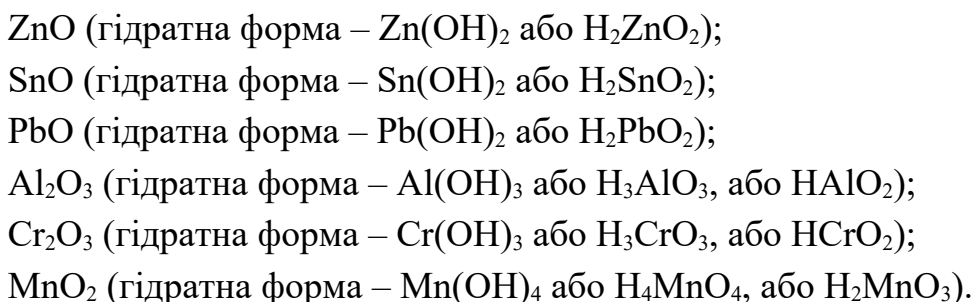


6. Участь в окисно-відновних реакціях:



Деякі кислотні оксиди, наприклад  $\text{SiO}_2$ , з водою не взаємодіють.

*Амфотерні оксиди залежно від умов виявляють властивості основних або кислотних оксидів. Їх утворюють лише метали побічних підгруп, які перебувають у проміжних ступенях окиснення, а також берилій Be та алюміній Al. В амфотерних оксидах реалізується іонно-ковалентний хімічний зв'язок, за н.у. усі вони – тверді речовини.*



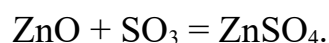
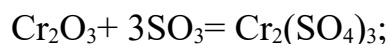
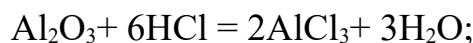
Амфотерні оксиди утворюють хімічні елементи, для яких характерні металічні й частково неметалічні властивості.

Термін «амфотерний» – грецького походження, означає «обидва» тобто двосторонній, взаємний. Тому амфотерні оксиди займають проміжне положення між основними та кислотними оксидами й виявляють відповідні їм хімічні властивості.

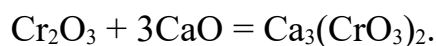
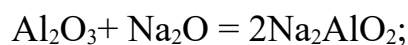
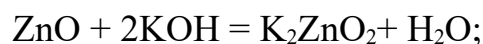
### *Хімічні властивості амфотерних оксидів*

З водою не реагують, амфотерні гідроксиди одержують іншими методами.

1. Взаємодія з кислотними оксидами та з кислотами з утворенням солей (амфотерні оксиди виявляють властивості основних оксидів):



2. Амфотерні оксиди реагують у розплаві, виявляючи властивості кислотних оксидів, з основами й основними оксидами, утворюючи солі:

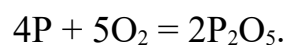
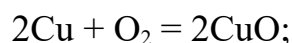
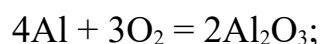


### *Основні способи одержання оксидів*

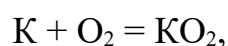
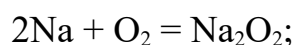
Існує багато способів одержання оксидів. До найважливіших належать три основні способи одержання солетворних оксидів.

1. Взаємодія простих речовин із киснем, що супроводжується виділенням тепла і світла – горіння:

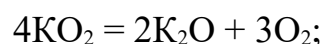
а) металів:



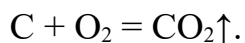
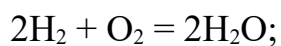
Таким способом неможливо одержати оксиди лужних металів, які за взаємодії з киснем утворюють пероксиди або надпероксиди (супероксиди):



тому оксиди таких елементів одержують іншими методами:

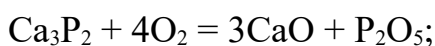
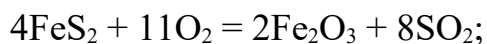
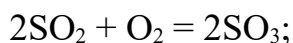
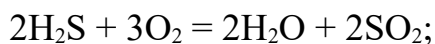


б) неметалів:

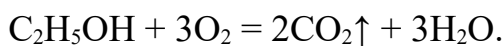
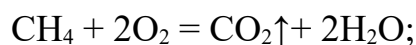


2. Взаємодія складних речовин із киснем:

а) неорганічних:

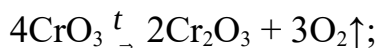


б) органічних:

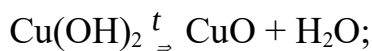


3. Розкладання різних сполук за нагрівання:

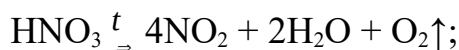
а) оксидів:



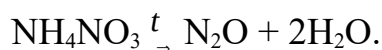
б) гідроксидів:



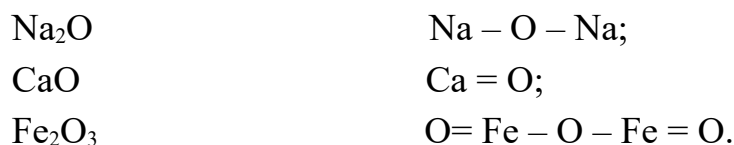
в) кислот:



г) солей:



Уявлення про хімічний зв'язок елементів в молекулах оксидів можна наочно одержати з *графічних формул*, у яких за допомогою рисочок показано зв'язок між атомами. У разі графічного зображення формул оксидів слід пам'ятати, що атоми металів, як і атоми неметалів, між собою переважно не з'єднуються, а тільки через атоми кисню. В цьому випадку ступінь окиснення елемента вказує на кількість його сполучень (зв'язків) з киснем. Наприклад:



*Використання оксидів.* Вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – найпоширеніший на Землі оксид. Надзвичайно важлива для людства речовина. Вода має велике значення в народному господарстві та в побуті. Практично неможливо назвати жодний виробничий процес, у якому б не застосовувалась вода. Особливо важливою є чиста, дистильована вода, на основі якої виготовляються лікарські препарати, добрива, сировина для виробництва інших речовин (водню, ацетилену, кисню, спирту, кислот тощо). Оксид  $\text{B}_2\text{O}_3$  додають у скло й отримують тугоплавке скло, що витримує нагрівання до  $8000\text{C}^\circ$ .  $\text{TiO}_2$  – за його участю виготовляють титанові білила.  $\text{SiO}_2$  йде на виготовлення скла, кераміки, порцеляни, абразивних матеріалів; застосовується як компонент будівельної суміші; фільтр для води на водоочисних станціях; у вигляді кварцу для виготовлення – лінз, кварцових годинників.  $\text{CaO}$  використовується для виробництва гашеного вапна, кальцій карбїду, хлорного вапна, на будівництві.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – основне призначення цього оксиду – виробництво алюмінію; вогнетривких та абразивних матеріалів, синтетичного коштовного каміння (рубїни, сапфіри).  $\text{MgO}$  застосовують для виготовлення вогнетривких матеріалів, з яких виробляють тиглі та вогнетривку цеглу.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  використовують для виробництва чавуну, сталі та виготовлення фарб.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – для виробництва абразивних матеріалів і виготовлення зеленої фарби.

### 5.3. Основи. Гідрати оксидів

*Основами* називають гідратні форми основних оксидів.

Переважає більшість основних оксидів прямо або безпосередньо утворюють сполуки з водою – гідроксиди. Гідроксиди складаються з атома металу (або групи атомів) та гідроксогруп  $\text{OH}^-$ . Їх склад можна виразити загальною формулою  $\text{E}(\text{OH})_x$ , де E – елемент, який утворює гідроксид,  $x$  – його ступінь окиснення у відповідному оксиді. Наприклад:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

#### *Номенклатура основ*

Систематичні назви основ та амфотерних гідроксидів складають аналогічно з назвами відповідних оксидів – із назви елемента (у разі потреби вказують у дужках римською цифрою його ступінь окиснення) і слова гідроксид (назва аніона  $\text{OH}^-$ ):  $\text{NaOH}$  – натрій гідроксид,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – кальцій гідроксид,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – ферум(III) гідроксид,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – нікель(II) гідроксид.

Для деяких основ збереглися тривіальні (історичні) назви:  $\text{NaOH}$  – їдкий натр, каустична сода,  $\text{KOH}$  – їдке калі,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – гашене вапно.

Розчинні у воді сильні основи називаються *лугами*. Луги утворюють більшість s-елементів I та II груп періодичної системи (за винятком водню, берилію та магнію). Наприклад, гідроксиди лужних і лужноземельних металів:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Слабка основа  $\text{NH}_4\text{OH}$  також розчинна у воді. Майже всі інші основи – тверді речовини, нерозчинні у воді, зв'язок у них – ковалентно-іонний.

#### *Класифікація основ*

Залежності від хімічної природи елемента гідроксиди поділяються на гідрати основних оксидів (основи), гідрати амфотерних оксидів (амфотерні гідроксиди).

Належність гідроксиду до певного класу сполук визначається місцем елемента в періодичній системі, що обумовлює відносну міцність зв'язків, з одного боку, між елементом і киснем, а з іншого – між киснем і воднем. Міцність зв'язків E – O і O – H обумовлено їх полярністю. Якщо зв'язок E – O більш полярний, ніж O – H, у «боротьбі» за кисень перемагає водень і гідроксид у процесі дисоціації втрачає гідроксильні групи. Роль

Е в цих випадках виконують типові метали, оскільки зв'язок металу з киснем різко полярний або навіть іонний. Навпаки, якщо Е характеризується різко виявленими неметалічними властивостями, зв'язок між ним і киснем мало полярний, і в конкуренції за кисень перемагає елемент Е.

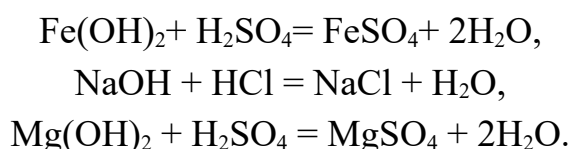
#### *Хімічні властивості основ*

1. У водних розчинах *розчинні у воді основи* (луги) дисоціюють практично повністю:



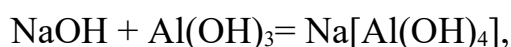
і за рахунок утворення іонів  $\text{OH}^{-}$  змінюють колір індикаторів (див. рН), *нерозчинні основи кольору індикаторів не змінюють*.

2. Реагують із водними розчинами кислот з утворенням солей і води. Цю реакцію у випадку використання лугів називають реакцією нейтралізації:

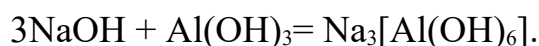


У разі використання в цій реакції багатокислотних основ ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) або багатоосновних кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) залежно від співвідношення реагентів можливе утворення середніх, кислих або основних солей (див. Солі).

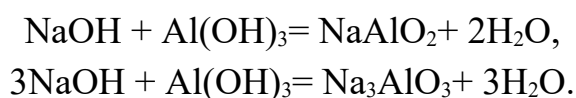
3. Луги реагують з амфотерними гідроксидами з утворенням комплексних сполук:



за надлишку лугу відбувається реакція:

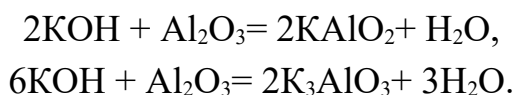


Проведення цих реакцій у розплаві веде до відщеплення води:

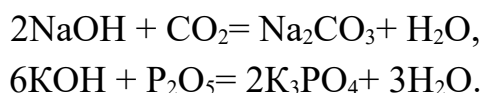


Продукти цих реакцій можна розглядати як солі відповідно метаалюмінатної ( $\text{NaAlO}_2$ ) та ортоалюмінатної ( $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ ) кислот.

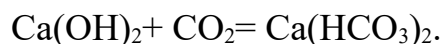
4. У разі сплавлення лугів з амфотерними оксидами утворюються сіль і вода:



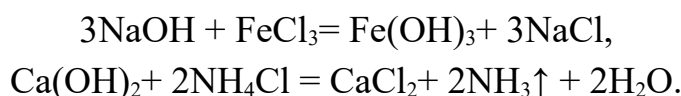
5. Луги реагують із кислотними оксидами з утворенням солей і води:



За надлишку кислотного оксиду у випадку багатокислотних лугів можливе утворення кислих солей:

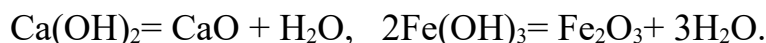


6. Луги реагують із солями за умови, коли один із продуктів реакції покидає реакційне середовище (осад або газ):



За нестачі лугу можливе утворення основних солей.

7. У разі термолізу гідроксиди металів розкладаються на відповідні оксиди та воду:



*Гідроксиди лужних металів не розкладаються навіть під час плавлення.*

### ***Амфотерні гідроксиди***

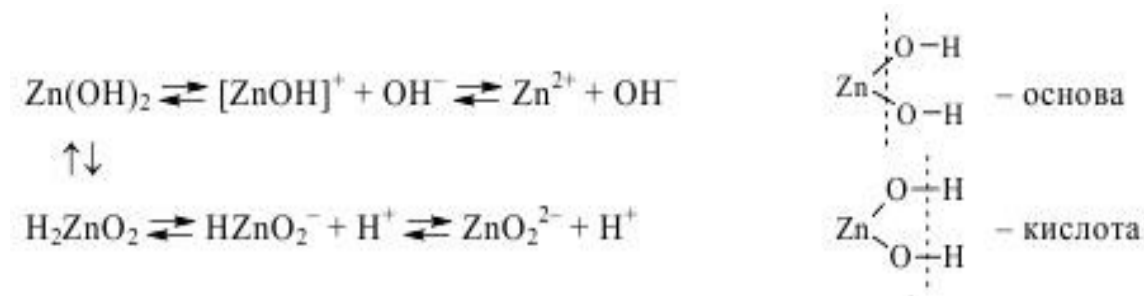
Поряд із типовими основами та кислотами існує велика група гідроксидів, які можуть взаємодіяти з кислотами (виявляючи при цьому властивості основ) або з основами (виявляючи кислотні властивості) з утворенням солі та води, –*амфотерні гідроксиди*.

До них належать гідроксиди металів головних підгруп (берилію Be, алюмінію Al) і багатьох металів побічних підгруп періодичної системи,

які перебувають у проміжних ступенях окиснення. Амфотерні гідроксиди, як і звичайні гідроксиди, класифікують за кислотністю. Існують двокислотні гідроксиди:  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , а також трикислотні:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  та чотирикислотні:  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_4$  тощо.

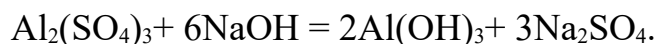
Розглянемо амфотерність на прикладі цинк гідроксиду  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

У водному розчині  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  дисоціює за схемою:

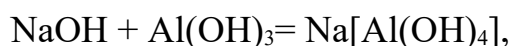


Завдяки однаковій кількості утворених іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  амфотерні гідроксиди не змінюють кольору індикаторів.

Одержують амфотерні гідроксиди тими самими способами, що й нерозчинні у воді основи: взаємодією солей із лугами:



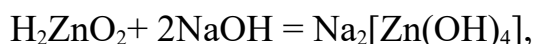
Для запобігання розчинення утвореного амфотерного гідроксиду в надлишку лугу:



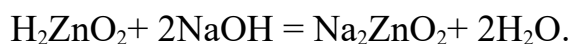
останнього беруть менше від розрахованої кількості.

#### *Хімічні властивості амфотерних гідроксидів*

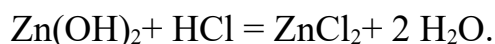
Кислотні властивості виявляються в реакціях із водними розчинами лугів:



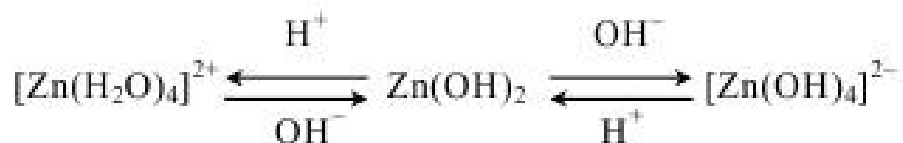
або в разі сплавлення у твердому стані:



Основні властивості виявляються в реакціях із кислотами:

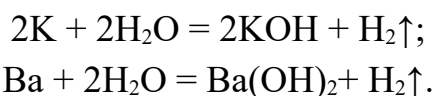


Схематично запишемо перетворення  $Zn(OH)_2$  у водних розчинах, залежно від рН середовища:

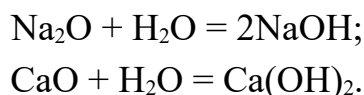


*Одержання основ*

1. Взаємодія активних металів із водою:



2. Взаємодія оксидів активних металів із водою:

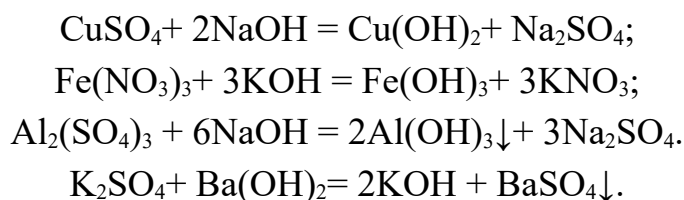


3. Електроліз водних розчинів солей активних металів:



*Зазначеними способами можна одержати лише луги.*

4. Взаємодія солей з водними розчинами лугів:



Цим способом можна одержати нерозчинні основи. Луги можна одержати за умови утворення в реакції малодисоційованої (вода, газ) сполуки.

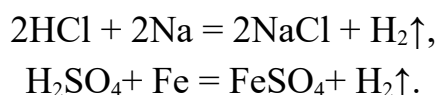
Зазначимо, що жодним із перелічених методів не можна одержати гідроксиди  $AgOH$  і  $Hg(OH)_2$ , оскільки вони відразу розкладаються на відповідний оксид і воду:



*Використання основ.* Основи мають широке застосування як у побуті, так і в промисловості, особливо в будівництві. Багато мийних засобів містять гідроксид натрію **NaOH** або гідроксид калію **KOH**. Вони ефективно розчиняють жири, що використовується у виробництві мила та засобів для чищення, відбілювання паперу, використання для очистки продуктів переробки нафти, виготовлення каустичної соди, барвників, а також у шкіряній промисловості. Гідроксид кальцію **Ca(OH)<sub>2</sub>**, або гашене вапно, використовується у виготовленні будівельних матеріалів, зокрема цементу та бетону. Він додає міцність і сприяє твердненню матеріалів. Також його використовують для дезинфекції приміщень, вапнування стовбурів дерев, пом'якшення води, утворення вапняного молока, для приготування зубної пасти. **KOH** використовується в акумуляторах як електроліт. **LiOH** – добавка до електролітів лужних акумуляторів. **Al(OH)<sub>3</sub>** – компонент зубної пасти. **NH<sub>4</sub>OH** – нашатирний спирт. Основи також використовуються у виробництві антикорозійних покриттів, які запобігають руйнуванню металевих конструкцій. Таким чином, основи відіграють важливу роль у різних сферах життя, від побутових потреб до масштабних будівельних проєктів.

#### 5.4. Кислоти

До *кислот* належать хімічні сполуки, у складі яких міститься один або декілька атомів гідрогену, здатних заміщуватися на метал з утворенням солей.



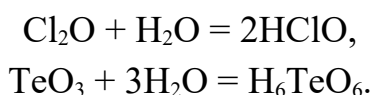
Група атомів, яка залишається після відщеплення від молекули кислоти атомів гідрогену  $\text{H}^+$ , називається *кислотним залишком*. Оскільки  $\text{H}^+$  є одновалентною частинкою, валентність кислотного залишку дорівнюватиме кількості таких часток, які утворюються під час дисоціації кислоти. Наприклад,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  – відповідно одновалентний і двовалентний залишок сульфітної кислоти. Ортофосфатна кислота утворює відповідно одно- ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), двовалентні ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) і тривалентні залишки ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

### Класифікація неорганічних кислот

Відповідно до кількості іонів гідрогену в молекулі кислоти, здатних до відщеплення й заміщення на атоми металу або металоподобні групи атомів, вирізняють *одно-, дво-, три-, чотири-, п'яти-* та *шестиосновні* кислоти. До одноосновних кислот належать HCl, HI, HNO<sub>2</sub>, HClO<sub>2</sub>, HMnO<sub>4</sub>, до двоосновних – H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, до чотириосновних – H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, до п'ятиосновних і шестиосновних – H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> та H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> відповідно. У деяких кислотах кількість атомів гідрогену не відповідає їх основності. Наприклад, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> – двоосновна, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> та CH<sub>3</sub>COOH – одноосновні кислоти. Згідно з основністю формули фосфорвмісних кислот зображують таким чином: H<sub>2</sub>[HPO<sub>3</sub>] та H[H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>].

За хімічним складом і властивостями розрізняють безоксигенові, звичайні оксигенвмісні, полі-, тіо- та пероксокислоти. До безоксигенових кислот належать HCl, HI, H<sub>2</sub>Te, H<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та ін. Звичайні оксигенвмісні кислоти є гідратами кислотних оксидів. Деякі кислоти, як-от H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, HBrO<sub>3</sub>, не мають відповідних кислотних оксидів.

Утворення звичайних оксигенвмісних кислот можна представити як продукт приєднання однієї або кількох молекул води до молекули кислотного оксиду. При цьому утворюються кислоти різної основності:



### Номенклатура кислот

Назви кислот складаються з міжнародних назв кислотних залишків додаванням закінчення *-на* та слова кислота. Міжнародні назви залишків кисневмісних кислот походять від назви кислотоутворювального елемента та суфікса *-ат* (вищий ступінь окиснення) або *-ит* (нижчий ступінь окиснення). Якщо елемент здатний виявляти більше ніж два ступені окиснення, до назви кислот додаються префікси *гіпо-* (найнижчий ступінь окиснення) і *пер-* (найвищий ступінь окиснення).

Перше слово назви *безоксигенової* кислоти походить від назви елемента з додаванням суфікса *-ід*-або-*ид*-(сульфідна кислота H<sub>2</sub>S, йодидна кислота HI).

Наводимо назви деяких кислот, виходячи із зазначених положень:



HClO – гіпохлоритна;

HClO<sub>2</sub> – хлоритна;

HClO<sub>3</sub> – хлоратна;

HClO<sub>4</sub> – перхлоратна;

H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – сульфїтна;

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – сульфатна;

HNO<sub>2</sub> – нїтритна;

HNO<sub>3</sub> – нїтратна.

Під час утворення кисневмісних кислот до молекули кислотного оксиду (ангїдриду) може приєднуватися рїзна кїлькїсть молекул води. Ступїнь окиснення кислотоутворювального атома залишається незмїнною, але основнїсть кислот буде рїзна. У таких випадках до назви «кислота» з меншою основнїстю додається префїкс *мета-*, а з вищою основнїстю — префїкс *орто-*:

$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$  – метафосфатна кислота;

$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$  – ортофосфатна кислота;

$B_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HBO_2$  – метаборатна кислота;

$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$  – ортоборатна кислота.

Якщо молекула кислоти мїстить кїлька атомів кислотоутворювального елемента, до її назви додаються вїдповїднї префїкси *ди-*, *три-*, *тетра-* тощо. Такї сполуки мають назву полїкислот:

H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – хроматна кислота;

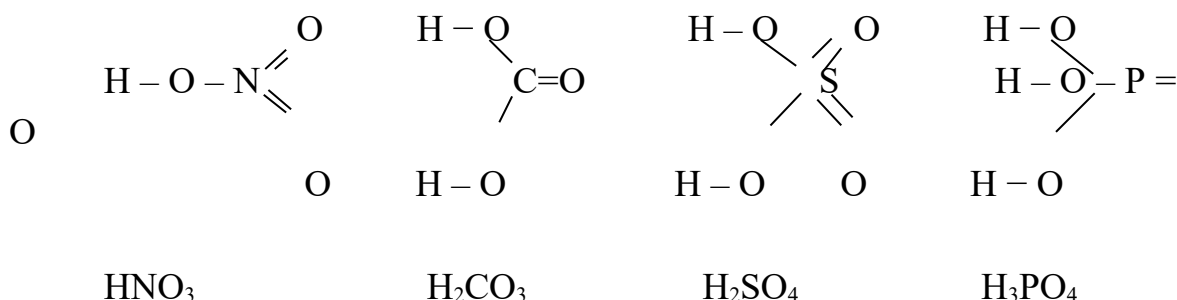
H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – дихроматна кислота;

H<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub> – трихроматна кислота.

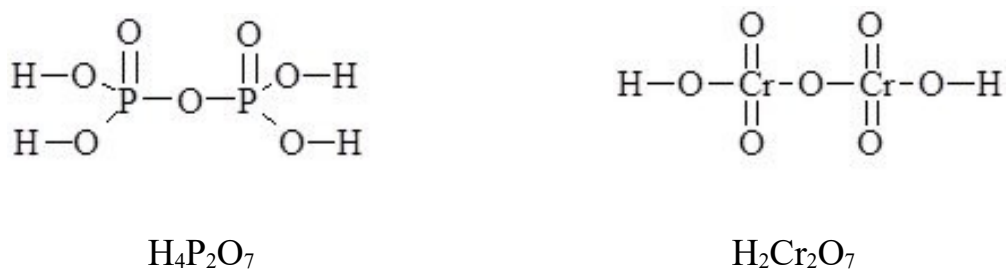
Поряд із мїжнародною номенклатурою кислот у технїчнїй і навчально-методичнїй лїтературї зустрїчаються традицїйнї назви: *азотна*, *сїрчана*, *вугїльна*, *фосфорна*, *соляна*, *плавикова* тощо. Мїжнародна комїсія з хїмїчної номенклатури (ІЮПАК) не заперечує проти використання традицїйних назв, однак вони не вїдповїдають вимогам сучасної номенклатури хїмїчних сполук щодо вїдображення кїлькїсного складу молекул і з часом зникатимуть зі сторїнок хїмїчної лїтератури.

Складання *графїчних формул* кислот дає можливїсть бїльш глибоко й наочно оцїнити їх хїмїчнї властивостї. У графїчному зображеннї формул кислот атом гїдрогену в кислотї, що здатний

заміщуватися на метал, приєднується до кислотоутворювального атома тільки через кисень:



В оксигеновмісних кислотах, молекули яких містять 2 або більше атомів елемента-кислотоутворювача, ці атоми з'єднані через атоми кисню:



Усі інші атоми, у т. ч. атоми гідрогену, які не здатні заміщуватися на метал, приєднуються безпосередньо до атома, що утворює кислоту.

Так, фосфітна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$  є двоосновною кислотою, незважаючи на те що у її складі три атоми гідрогену. Гіпофосфітна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_2$  також має у своєму складі три атоми гідрогену, але є одноосновною кислотою. Ці факти досить наочно виявляються в графічних формулах цих кислот (див. табл.5.2).

Ще очевидніше це виявляється в молекулах вищих карбонових кислот, які містять велику кількість атомів гідрогену, залишаючись при цьому одноосновними:  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$  – олеїнова,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  – стеаринова кислоти.

Таблиця 5.2

**Основність деяких оксигеновмісних кислот фосфору**

Назва	Формула	Графічна формула	Основність
Метафосфатна	$\text{HPO}_3$	$\text{H}-\text{O}-\text{P} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix}$	1
Гіпофосфітна	$\text{H}_3\text{PO}_2$	$\begin{matrix} \text{H}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	1
Фосфітна	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$\begin{matrix} \text{H}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{O} \end{matrix}$	2
Ортофосфатна	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\begin{matrix} \text{H}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{O} \end{matrix} \text{P}=\text{O}$	3

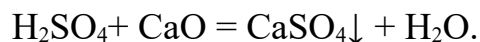
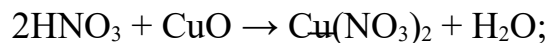
*Фізичні властивості кислот*

За нормальних умов кислоти перебувають у твердому (силікатна  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , боратна  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ортофосфатна  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) або рідкому (сульфатна  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нітратна  $\text{HNO}_3$ ) стані. Вони добре розчинні у воді (крім  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). Водні розчини газоподібних сполук гідрогену з деякими неметалами ( $\text{HNaI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ) теж є кислотами.

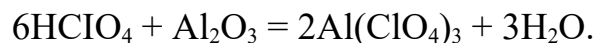
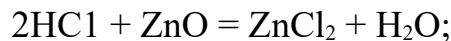
Розчини кислот кислі на смак, роз'їдають тканини, шкіру. Усі кислоти змінюють забарвлення індикаторів.

*Хімічні властивості кислот*

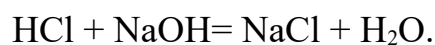
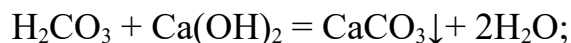
1. Взаємодіють з основними оксидами з утворенням солей і води:



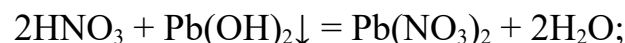
2. Взаємодіють з амфотерними оксидами з утворенням солей і води:

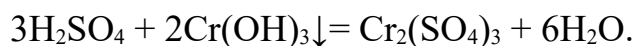


3. Взаємодіють з основами з утворенням солей і води:

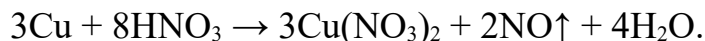
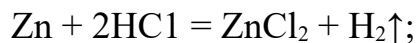
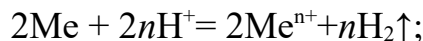


4. Взаємодіють з амфотерними гідроксидами з утворенням солей і води:

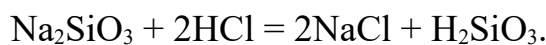
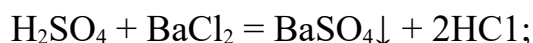
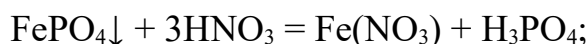




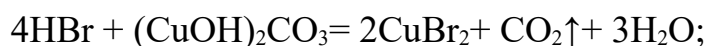
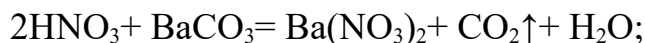
5. Взаємодіють із металами (які в ряду стандартних електродних потенціалів розміщені до гідрогену) за механізмом окисно-відновних реакцій:



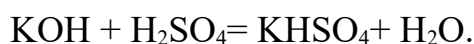
6. Взаємодіють із деякими солями (реакції обміну):



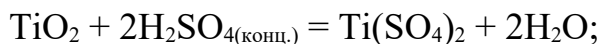
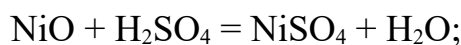
7. Взаємодіють із середніми, основними та іноді з кислими солями з утворенням нових солей:



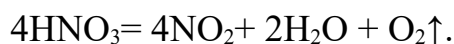
Багатоосновні кислоти, перебуваючи в реакційній суміші в надлишку, реагують із середніми солями, утворюючи кислі солі:



8. За взаємодії з основними й амфотерними оксидами, металами кислоти також утворюють солі:

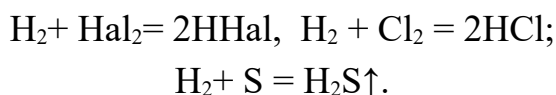


9. За нагрівання оксигеновмісні кислоти відщеплюють воду з утворенням ангідридів:

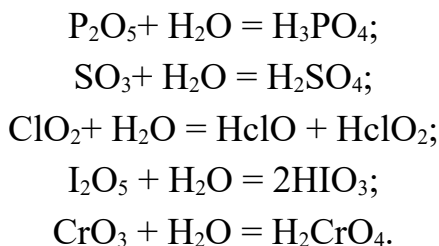


*Одержання кислот*

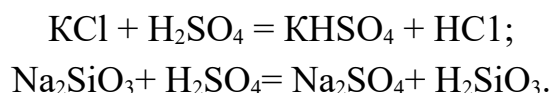
1. Безоксигенові кислоти одержують безпосередньо взаємодією неметалу з воднем:



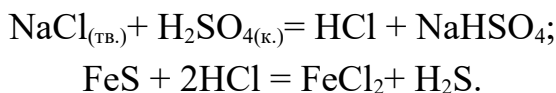
2. Оксигеновмісні кислоти одержують взаємодією ангідридів відповідних кислот із водою:



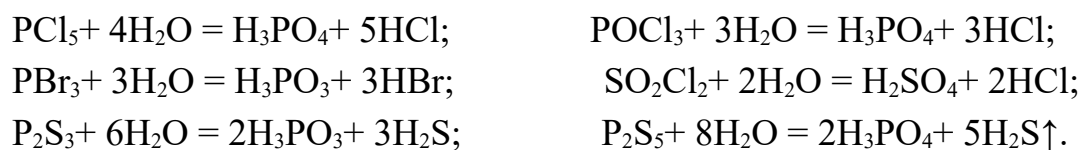
3. Кислоти, ангідриди яких з водою не реагують, добувають з їх солей реакціями обміну:



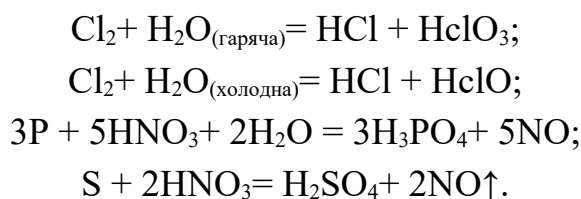
Таким чином можна одержати й деякі інші кислоти, за умови, що в реакції утворюються газоподібні, малорозчинні або малодисоційовані сполуки:



4. Безоксигенові й оксигеновмісні кислоти можна одержати гідролізом відповідних галоген- або тіоангідридів:



5. Деякі кислоти можна одержати шляхом окисно-відновних реакцій:



*Використання кислот.* Неорганічні кислоти – це важливі хімічні сполуки, які мають широкий спектр застосувань у побуті, промисловості, медицині, а також у будівництві й обробці матеріалів. Найпоширеніші з них використовують для очищення поверхонь, виробництва будівельних матеріалів, обробки металів, хімічного захисту бетону, наприклад: *HCl* – травлення, паяння металів, добування хлоридів, видобування металів із руд; *HNO<sub>3</sub>* – виробництво добрив, вибухових речовин, целюлози; добування різних солей; *H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>* – добування ортофосфатів; виготовлення полірувальних сумішей, каталізаторів, лікарських засобів, безалкогольних напоїв, виробництво хімічних волокон, добрив, вибухових речовин, мийних засобів.

### 5.5. Солі

*Солі* можна розглядати як продукти повного або часткового заміщення атомів гідрогену кислоти на атоми металів або гідроксильних груп основ на кислотні залишки. У деяких випадках гідроген у кислотах може заміщуватися не тільки металом, а й групою атомів, що мають позитивний заряд (катіон). До груп атомів можуть належати такі:



де R – CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>– тощо.

#### *Класифікація солей*

Залежно від складу і властивостей солі поділяють на такі типи:  
*середні* KCl, AgNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>;

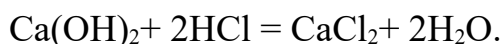
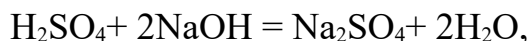
*кислі* NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>;

*основні* CuOHNO<sub>3</sub>, [Cr(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>S, CaOHBr, Fe(OH)SO<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>Cl, Bi(OH)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Bi(OH)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>;

*комплексні* (Na<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]).

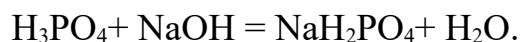
Солі, що утворюються в разі заміщення іонів гідрогену багатоосновної кислоти на катіони різних металів або гідроксидіонів багатоосновної кислоти (амфотерного гідроксиду) на різні кислотні залишки, називаються *подвійними*. До подвійних солей належать галуни загальної формули MeMe'(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (Me – Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Me' – Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>); солі CaNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, Ca(OCl)Cl, NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, KNaSO<sub>4</sub> тощо. Подвійні солі можуть існувати лише у твердому стані.

Якщо заміщення повне, утворюються *середні* солі:



До простих солей також належать пероксиди металів ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ), бінарні сполуки металів з неметалами (крім оксидів), змішані оксиди ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4 = \text{Pb}(\text{PbO}_2)_2$  тощо).

У випадку *неповного* заміщення атомів гідрогену в молекулі кислоти утворюються *кислі* солі:

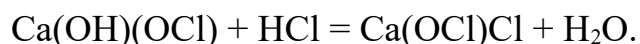


У разі *неповного* заміщення гідроксогруп у молекулі основи утворюються *основні* солі:

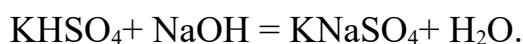


*Основні* солі утворюють лише багатокислотні основи ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  тощо).

*Змішані* солі утворені одним катіоном металу й аніонами різних кислот:

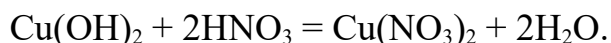
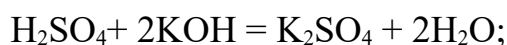


*Подвійні* солі утворені різними катіонами й аніоном однієї кислоти:



Особливий тип солей – *комплексні сполуки* – розглянуто нижче.

*Середні* (нормальні) солі можна розглядати як продукти повного заміщення атомів водню кислот на метал (катіон) або гідроксильних груп в основах на кислотні залишки:



Щоб правильно скласти формулу середньої солі, потрібно знати ступінь окиснення металу і заряд кислотного залишку. З'єднуються вони між собою у таких співвідношеннях, щоб молекула солі була електронейтральною.

*Номенклатура середніх солей.* Назви середніх солей утворюються з двох слів: назви металу в називному відмінку та назви аніона кислоти:

$\text{CaSO}_4$  – кальцій сульфат;

$\text{KClO}_3$  – калій хлорат;

$K_2SO_4$  – калій сульфат;  
 $Ba_3(PO_4)_2$  – барій ортофосфат;  
 $ZnCl_2$  – цинк хлорид.

Якщо метал виявляє різні ступені окиснення й утворює кілька середніх солей, то в їхніх назвах ступінь окиснення зазначається римською цифрою в дужках, наприклад:

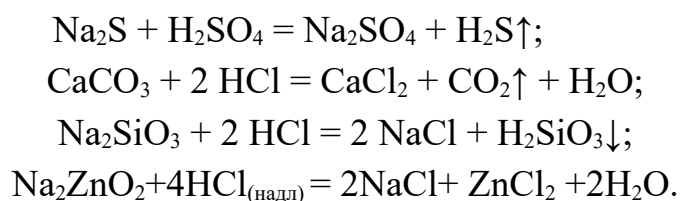
$CrSO_4$  – хром(II) сульфат;  
 $Cr_2(SO_4)_3$  – хром(III) сульфат;  
 $Fe_2(SO_4)_3$  – ферум(III) сульфат;  
 $PbCl_2$  – п्लомбум(II) хлорид;  
 $PbCl_4$  – п्लомбум(IV) хлорид.

Крім сучасної та систематичної номенклатури також використовують традиційну номенклатуру для назви солей:

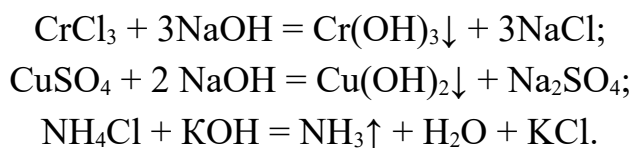
$NaCl$  – кам'яна сіль, кухона сіль, галеніт;  
 $CaO$  – вапно негашене;  $Ca(OH)_2$  – вапно гашене;  
 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – гіпс (мінерал);  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  – алебастр;  
 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – мідний купорос;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – залізний купорос;  
 $KClO_3$  – бертолетова сіль;  $K_4[Fe(CN)_6]$  – жовта кров'яна сіль;  
 $MgCO_3 \cdot CaCO_3$  – доломіт (мінерал);  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  – карналіт;  
 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$  – каолін, біла глина;  $SiO_2$  – кварц, пісок.

*Хімічні властивості середніх солей.* Солі взаємодіють із металами, неметалами, кислотами, основами і між собою.

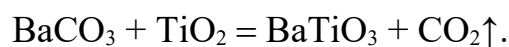
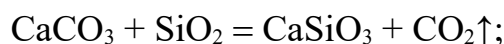
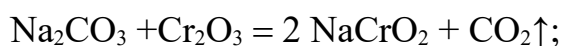
1. Солі в еквівалентних кількостях взаємодіють із кислотами з утворенням нової солі та нової кислоти чи амфотерного гідроксиду. Сильні кислоти витісняють слабші із солей:



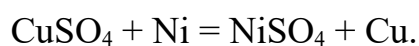
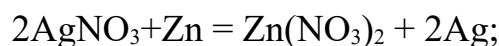
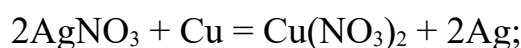
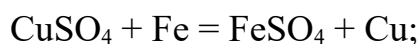
2. Взаємодіють із розчинами лугів з утворенням нової основи та нової солі. Сильні основи витісняють слабші із солей:



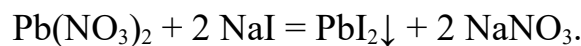
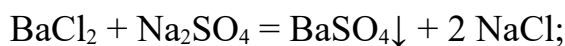
3. Солі, утворені леткими оксидами, за нагрівання взаємодіють із менш леткими кислотними чи амфотерними оксидами:



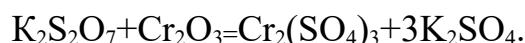
4. Взаємодіють з металами, які в електрохімічному ряді напруг стоять ліворуч, ніж метали, якими утворена сіль. Активніші метали витісняють менш активні із солей:



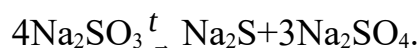
5. За реакціями обміну взаємодіють у водних розчинах між собою з утворенням нових солей, переважно погано розчинних:



6. Солі ізополікислот взаємодіють з основами й основними оксидами, а також з амфотерними оксидами та гідроксидами з утворенням звичайних солей:



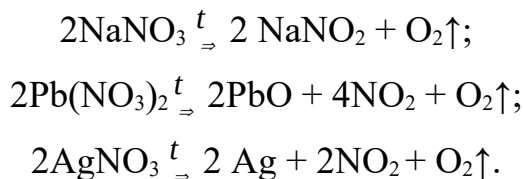
7. У разі нагрівання багато солей розкладаються за реакціями диспропорціонування:



Солі амонію можуть розкладатися з виділенням аміаку:

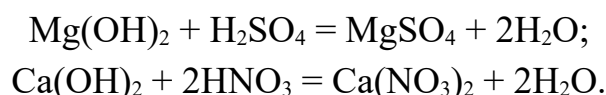


Нітрати металів під час нагрівання розкладаються, причому продукти розкладу залежать від положення металу в електрохімічному ряді напруг:

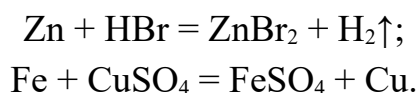


*Способи одержання середніх солей*

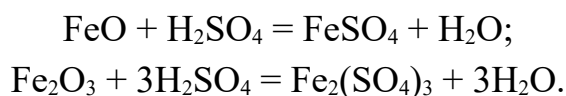
1. Взаємодія кислот з основами (реакція нейтралізації):



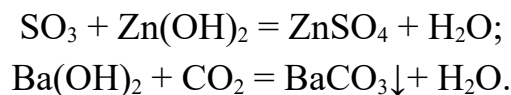
2. Взаємодія металів із кислотами та солями:



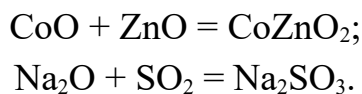
3. Реакції між оксидами та кислотами:



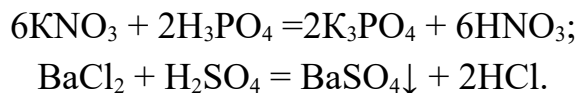
4. Взаємодія основ із кислотними оксидами:



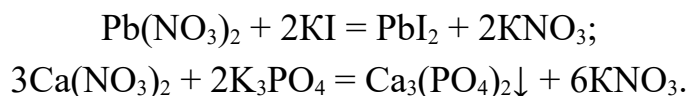
5. Взаємодія основних оксидів із кислотними й амфотерними:



6. Взаємодія кислот із солями:



7. Реакції взаємодії солей між собою:



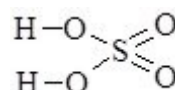
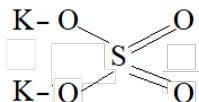
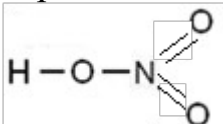
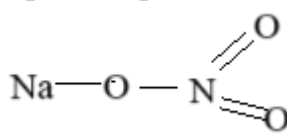
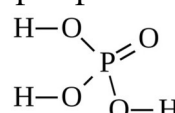
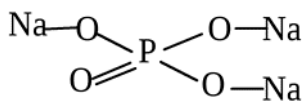


Для складання *графічних формул середніх солей* слід виходити із графічних формул основ і кислот, змінюючи в останніх атоми гідрогену

на атоми металу, дотримуючись правила електронейтральності молекул. У кисневмісних кислотах метал з'єднується з кислотоутворювальним атомом через кисень. Для безкисневих кислот атоми металу безпосередньо з'єднуються з атомами неметалу (табл.5.3).

Таблиця 5.3

**Графічні формули деяких середніх солей**

Кислота	Основа	Середня сіль
Сульфідна $H_2S$ 	$KOH$ $K - O - H$	Калій сульфід $K_2S$ 
Сульфатна $H_2SO_4$ 	$KOH$ $K - O - H$	$K_2SO_4$ – сульфат калію 
Хлоридна $HCl$ $H - Cl$	$Zn(OH)_2$ $H - O - Zn - O - H$	Цинк хлорид $ZnCl_2$ $Cl - Zn - Cl$
Нітратна $HNO_3$ 	$NaOH$ $Na - O - H$	Нітрат натрію $NaNO_3$ 
Ортофосфатна $H_3PO_4$ 	$NaOH$ $Na - O - H$	Ортофосфат натрію $Na_3PO_4$ 

*Застосування середніх солей.* Середні солі широко застосовуються в різних галузях, зокрема в будівництві. Наприклад:

кальцій карбонат ( $CaCO_3$ ) входить до складу вапняку, крейди, мармуру, які використовуються для виготовлення цементу, бетону, шпаклівки та будівельних сумішей, використовується як наповнювач у будівельних матеріалах;

кальцій сульфат ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , гіпс) застосовується у виготовленні будівельного гіпсу, сухих сумішей, штукатурки, гіпсокартону;

натрій карбонат ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , сода) використовується у виробництві скла, що є важливим елементом вікон, фасадних конструкцій, перегородок, застосовується для виготовлення будівельних клеїв і фарб;

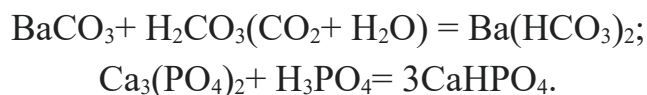
барій сульфат ( $\text{BaSO}_4$ ) використовується у виробництві важких бетонів для радіаційного захисту (наприклад, у лікарнях, лабораторіях, АЕС);

калійні та натрієві силікати (рідке скло,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) використовуються для гідроізоляції, зміцнення ґрунтів, обробки вогнетривких матеріалів;

алюміній сульфат ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) використовується як коагулянт у системах очищення води на будівельних об'єктах.

Ці солі допомагають покращити якість будівельних матеріалів, роблять їх міцнішими, вогнестійкими та стійкими до впливу довкілля.

**Кислі солі** – це продукти неповного заміщення атомів гідрогену в кислоті на атоми металу. Кислі солі ( $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$  та ін.) можуть утворювати лише багатоосновні кислоти ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  тощо):



Процес складання формул кислих солей залишається таким самим, як і для середніх солей: визначається заряд катіона й кислотного залишку, і ці частинки з'єднуються між собою у співвідношенні, яке не порушує принцип електронейтральності молекул. Заряд кислотного залишку (з від'ємним знаком) дорівнює кількості атомів гідрогену, втрачених кислотою.

#### *Номенклатура кислих солей*

Назви *кислих* солей утворюють від назв відповідних катіонів кислот і префікса *гідроген-*, який підкреслює наявність атомів гідрогену в їх складі. Якщо молекула містить декілька атомів гідрогену, то до префікса *гідро-* додають відповідні числівники *ди-*, *три-*, *тетра-*, які вказують на кількість цих атомів:

$\text{NaHCO}_3$  – натрій *гідроген*карбонат,

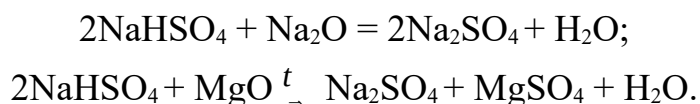
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – кальцій *дигідроген*фосфат;  
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  – амоній *дигідрогенорто*фосфат;  
 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – манган *дигідрогенорто*фосфат.

#### *Хімічні властивості кислих солей*

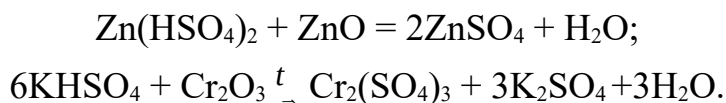
Кислі солі – це «гібриди» середніх солей і кислот, тому для них характерні хімічні властивості, які належать обом цим класам.

Наведемо деякі з них.

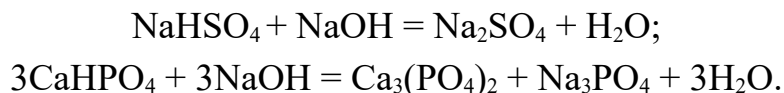
1. Взаємодія з основними оксидами з утворенням середніх солей і води:



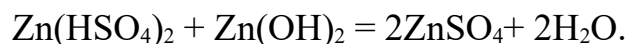
2. Взаємодія з амфотерними оксидами з утворенням середніх солей і води:



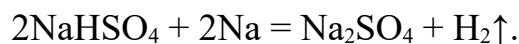
3. Взаємодія з основами з утворенням середніх солей і води:



4. Взаємодія з амфотерними гідроксидами з утворенням солей і води:



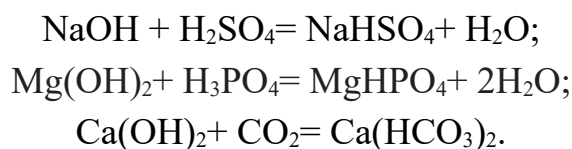
5. Взаємодія з активними металами з утворенням середніх солей і виділенням водню:



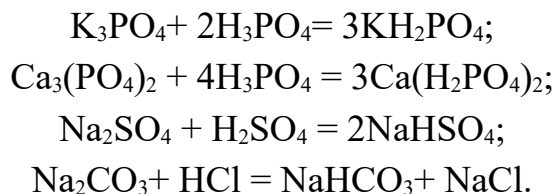
#### *Одержання кислих солей*

Найчастіше кислі солі отримують за допомогою наведених нижче реакцій.

1. Взаємодія основ з багатоосновними кислотами у стехіометричних співвідношеннях гідроксид:кислота = 1:2 або 1:3 тощо:



2. Взаємодія середньої солі з відповідною кислотою:



Графічне зображення кислих солей здійснюється аналогічно графічному зображенню середніх солей, але з тією різницею, що не всі атоми гідрогену заміщуються на метал (табл. 5.4).

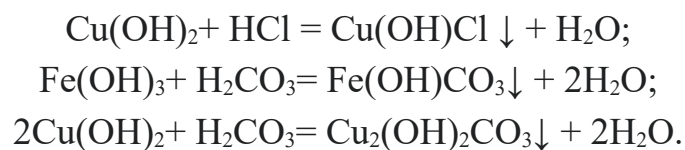
Таблиця 5.4

Графічні формули деяких кислих солей

Кислота	Графічна формула кислоти	Кисла сіль		Середня сіль
Сульфідна $\text{H}_2\text{S}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	калій гідрогенсульфід $\begin{array}{c} \text{K} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$		калійсульфід $\begin{array}{c} \text{K} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{K} \end{array}$
Сульфатна $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	літій гідрогенсульфат $\begin{array}{c} \text{Li}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$		літій сульфат $\begin{array}{c} \text{Li}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Li}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$
Ортофос- фатна $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{O} \end{array}$	натрій дигідрогенорто- фосфат $\begin{array}{c} \text{Na}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{O} \end{array}$	натрійгідрогено- ртофосфат $\begin{array}{c} \text{Na}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Na}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{O} \end{array}$	натрій ортофосфат $\begin{array}{c} \text{Na}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Na}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{Na}-\text{O} \end{array}$

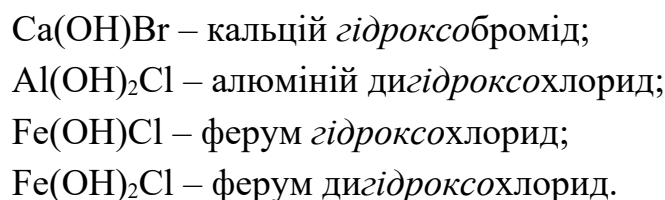
**Основні солі** – це продукти неповного заміщення гідроксильних груп у молекулі багатокислотної основи на кислотні залишки:  $\text{Mg}(\text{OH})\text{NO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{MgOHCl}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})\text{Br}_2$ . Формули основних солей складаються із залишків багатокислотних основ або амфотерних гідроксидів, які частково втратили гідроксильні групи, та кислотних залишків. Для складання формул основних солей, як і в усіх

інших попередніх випадках, повинен бути витриманий принцип електронейтральності молекул.



### *Номенклатура основних солей*

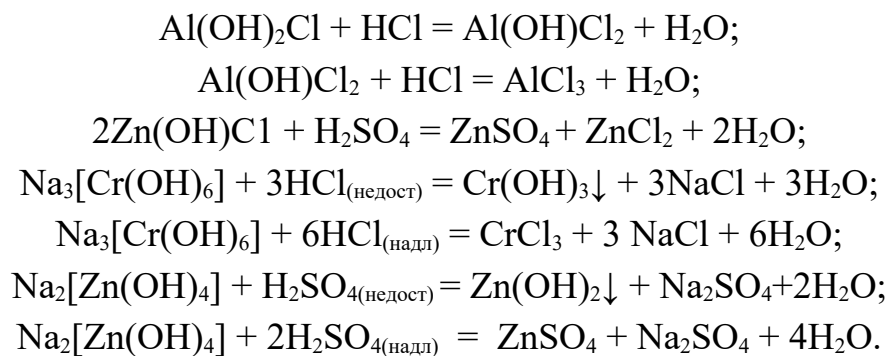
У назвах *основних* солей використовують префікс *гідроксо-*, зазначаючи при цьому кількість *гідроксогруп*, далі вказується кислотний залишок який входить до складу солі. Для визначення кількості гідроксильних груп і кислотних залишків використовують числівники *ди-*, *три-*, *тетра-* і т.д. Наприклад:



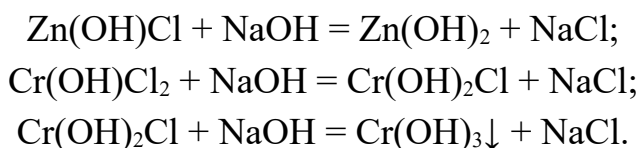
### *Хімічні властивості основних солей*

Основні солі виявляють властивості основ у разі взаємодії зі сполуками кислотної природи: кислотами, кислотними оксидами, амфотерними оксидами та гідроксидами тощо, а також властивості солей у разі взаємодії зі сполуками, які не виявляють кислотних властивостей.

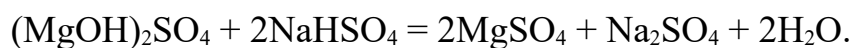
1. Взаємодіють із кислотами, унаслідок чого відбувається заміщення гідроксогруп на кислотні залишки з утворенням солі та води (аналогічно реакції нейтралізації):



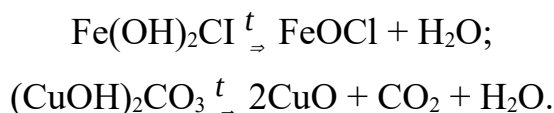
2. Залежно від співвідношення реагентів основні солі взаємодіють із лугами з утворенням нової основної солі, основи або комплексної солі:



3. Основні солі взаємодіють із кислими солями з утворенням середніх солей:

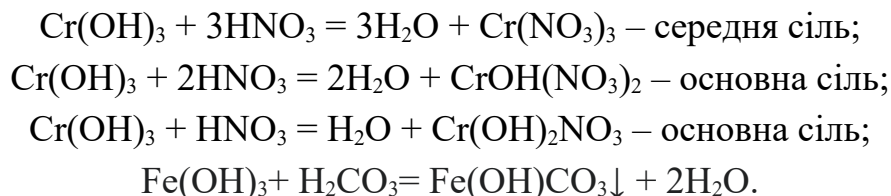


4. Основні солі за нагрівання легко розкладаються, зазвичай з відщепленням води:

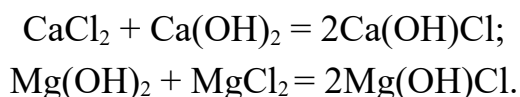


#### *Одержання основних солей*

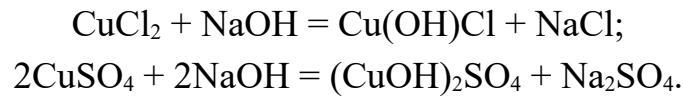
1. Основні солі утворюються внаслідок взаємодії багатокислотних основ або амфотерних гідроксидів із кислотами за умов, що кислоти недостатньо для повного заміщення відповідних гідроксильних груп:



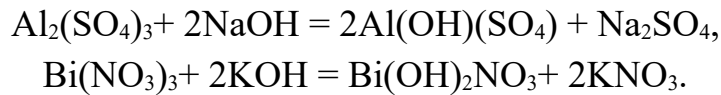
2. Основні солі утворюються в деяких випадках, коли взаємодіють середні солі з основами, що мають однаковий катіон:



3. Основні солі можуть також утворюватись, якщо на розчині деяких солей діяти розчином лугу, кількості якого недостатньо для утворення гідроксиду металу:



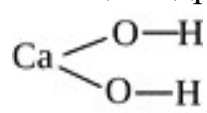
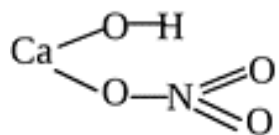
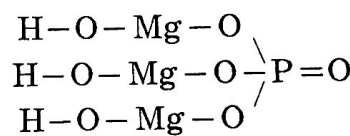
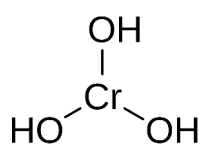
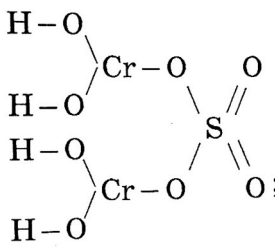
4. Основні солі можуть утворюватися, якщо на розчини деяких солей діяти розчином лугу, кількості якого недостатньо для утворення гідроксиду металу:



Під час складання *графічних формул* основних солей на місце втрачених гідроксильних груп основи або амфотерного гідроксиду розміщують кислотні залишки (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

**Графічні формули деяких основних солей**

Основа	Основна сіль
Кальцій гідроксид $\text{Ca(OH)}_2$ 	Кальцій гідроксонітрат $\text{CaOHNO}_3$ 
Магній гідроксид $\text{Mg(OH)}_2$ $\text{HO-Mg-OH}$	Магній гідроксоортофосфат $(\text{MgOH})_3\text{PO}_4$ 
Хром (III) гідроксид 	Хром (III) гідроксосульфат $[\text{Cr(OH)}_2]_2\text{SO}_4$ 

Основні солі широко *використовуються* в будівництві завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям. Ось кілька основних прикладів:

гідроксохлорид магнію  $\text{Mg(OH)Cl}$  – магнезіальний цемент, використовується для виготовлення міцних бетонних та штукатурних

сумішей, відзначається швидким твердінням і високою стійкістю до вологи та механічного зносу;

алюміній дигідроксохлорид  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  входить до складу водовідштовхувальних і зміцнювальних розчинів, що підвищують стійкість бетону та цегли, використовується в очищенні та коагуляції води, що є важливим для приготування бетонних сумішей;

вісмут дигідроксонітрат  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  використовується у лаках і покриттях, які захищають металеві та бетонні поверхні від корозії, входить до складу спеціальних антисептичних штукатурок, що запобігають утворенню грибка на стінах;

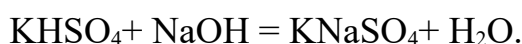
купрум гідроксокарбонат  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  використовується як антисептик для деревини, запобігаючи гниттю та руйнуванню матеріалу грибками та комахами, входить до складу фарб і пігментів, наприклад для створення зелених відтінків у фасадних покриттях.

Ці матеріали відіграють важливу роль у будівництві, допомагаючи покращити довговічність, міцність та екологічну безпеку будівельних конструкцій.

*Змішані солі* – це продукти заміщення гідроксильних груп багатокислотних основ різними кислотними залишками. Прикладом такої солі може бути хлорне вапно – кальцієва сіль хлоридної і гіпохлоритної кислот:



Змішані солі утворюються за дії лугів на кислі солі:



*Подвійні солі* – це продукти заміщення атомів гідрогену в молекулах кислот на атоми декількох різних металів або неметалічних катіонів – атомних угруповань:  $\text{NaKSO}_4$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ .

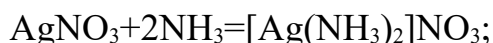
Подвійні солі можна одержати взаємодією будь-якої багатоосновної кислоти із сумішшю різних основ:



Назви катіонів або аніонів *подвійних чи змішаних* солей перелічують у порядку запису їх у формулі:  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  – калій алюміній сульфат,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  – амоній ферум (III) сульфат,  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$  – кальцій гіпохлорит хлорид,  $\text{BiSCl}$  – бісмут (III) сульфід хлорид.

## 5.6. Комплексні сполуки

Особливе місце серед неорганічних сполук належить *комплексним (координаційним) сполуками*. Вони складаються з комплексних груп, утворених унаслідок взаємодії іонів або молекул, здатних існувати самостійно. Комплексні сполуки утворюються за взаємодії простих неорганічних речовин – солей, кислот, основ:



Основи вчення про комплексні сполуки заклав А.Вернер у 1893р. Відповідно до його *координаційної теорії* кожна комплексна сполука містить *комплексний іон*, утворений центральним атомом – *комплексоутворювачем* і розміщеними навколо нього *лігандами* – нейтральними молекулами або іонами. Загальна кількість зв'язків центрального атома з лігандами – його *координаційне число*. Комплексоутворювач і ліганди утворюють *внутрішню сферу* комплексу, або *комплексний іон*, який у написанні виділяють квадратними дужками. За межами комплексного іона розміщена *зовнішня сфера*, утворена катіонами або аніонами. Існують комплексні сполуки без зовнішньої сфери (рис.5.2).

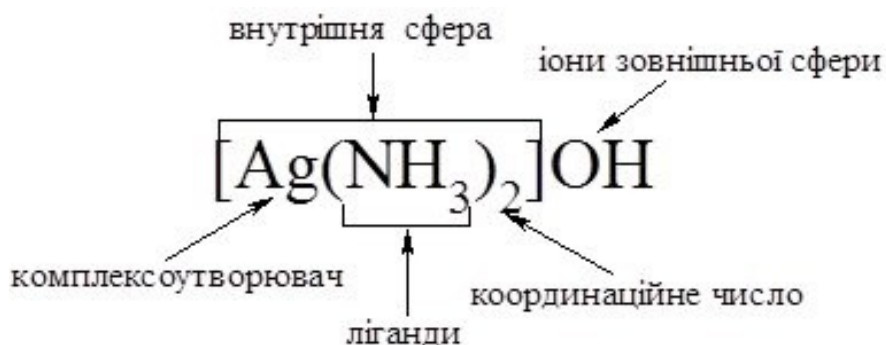


Рис. 5.2. Будова комплексної сполуки

На основі будови комплексних сполук базується їх сучасне визначення.

*Комплексними* називають складні сполуки, які містять комплексний іон, що складається з комплексоутворювачів і лігандів, здатний до самостійного існування у розчині та/або розплаві.

Типовими комплексоутворювачами є *d*- та *f*-елементи і їх катіони: Cr, Fe, Mn, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup> тощо.

Катіони *s*- і *p*-елементів (Be<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Pb<sup>4+</sup>) та атоми неметалів (N, P, Si, B) теж можуть бути комплексоутворювачами.

Лігандами можуть бути нейтральні молекули (H<sub>2</sub>O, CO, NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) або аніони кислот. У складі ліганду обов'язково має бути атом із неподіленою електронною парою.

Внутрішня сфера комплексних сполук може бути нейтральною або зарядженою (позитивно чи негативно):

[Ni(CO)<sub>4</sub>] – нейтральна внутрішня сфера;

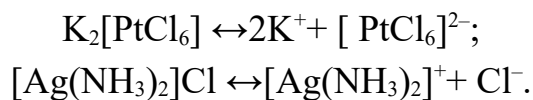
K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – негативно заряджена внутрішня сфера (комплексний аніон);

[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl – позитивно заряджена внутрішня сфера (комплексний катіон).

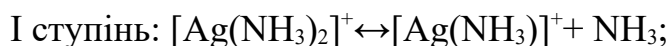
Якщо внутрішня сфера нейтральна, зовнішньої сфери немає. Якщо ж заряджена, то зовнішня сфера має такий самий заряд, протилежний за знаком. Найчастіше зовнішню сферу утворюють катіони лужних, лужноземельних металів, амонію, аніони безоксигенових, оксигеновмісних кислот, гідроксогрупи OH<sup>-</sup>.

Молекули NH<sub>3</sub>(ліганди) несуть неподілену електронну пару на атомі нітрогену, яку вони надають як донори для утворення зв'язків з іоном Zn<sup>2+</sup>– акцептором.

У водних розчинах комплексні сполуки (крім тих, що складаються лише з внутрішньої сфери) дисоціюють практично повністю і є сильними електролітами:



Комплексні іони дисоціюють дуже незначною мірою за першим ступенем, а за кожним наступним – ще менше:



Координаційну формулу комплексної сполуки можна встановити реакціями подвійного обміну. Так, платина утворює комплексні сполуки складу PtCl<sub>4</sub>×6NH<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub>×4NH<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub>×2NH<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub>×2KCl. Якщо на розчині цих сполук подіяти AgNO<sub>3</sub>, то осад AgCl утвориться лише в перших двох випадках, причому у другому буде осаждено лише 1/2 хлору.

Очевидно, що у сполуці  $\text{PtCl}_4 \times 6\text{NH}_3$  всі атоми хлору містяться у зовнішній сфері, і її формула  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ . Аналогічно у  $\text{PtCl}_4 \times 4\text{NH}_3$  у зовнішній сфері міститься два атоми хлору і її формула  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ . Сполука  $\text{PtCl}_4 \times 2\text{NH}_3$  має формулу  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ . У розчині  $\text{PtCl}_4 \times 2\text{KCl}$  можна виявити іони  $\text{K}^+$ , тобто її формула  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ .

Комплексні сполуки застосовують як реагенти в аналітичній хімії. Велика роль природних комплексних сполук у процесах фотосинтезу (хлорофіл – комплексна сполука магнію), біологічного окиснення, дихання та ферментативного каталізу (гемоглобін – комплексна сполука феруму(III)). Вітамін  $\text{B}_{12}$  – комплексна сполука кобальту(II).

#### *Генетичний зв'язок між основними класами неорганічних сполук*

Між оксидами, кислотами, основами та солями існує генетичний зв'язок, тобто можливість їх взаємного перетворення. Так, більшість простих речовин унаслідок сполучення з киснем перетворюються на оксиди. Виходячи з основних оксидів, можна отримати основи й основні солі. З кислотних оксидів можна отримати кислоти та кислі солі. Основні оксиди, основи й основні солі – це речовини основної природи. Вони здатні взаємодіяти з речовинами кислотної природи: кислотними оксидами, кислотами та кислими солями. Амфотерні оксиди та гідроксиди здатні взаємодіяти із сполуками як кислотної, так і основної природи. Унаслідок таких реакцій утворюються солі.

Навпаки, солі в хімічних реакціях перетворюються на основи, кислоти та відповідні їм оксиди. Зв'язок між класами неорганічних сполук, який ґрунтується на добуванні речовин одного класу з речовин іншого класу, називається генетичним.

### **Запитання для самоконтролю**

1. Що таке оксиди? Як класифікують оксиди? Які фізичні та хімічні властивості? Наведіть приклади.

2. Які речовини називають основами? Як класифікуються основи? Наведіть приклади хімічних реакцій для визначення властивостей амфотерних гідроксидів.

3. Які речовини називають кислотами? Як класифікують кислоти? Наведіть приклади одержання кислот (лабораторні методи).

4. Які речовини називають солями? Як отримують кислі й основні солі за допомогою хімічних реакцій? Наведіть кілька прикладів.

5. Напишіть усі можливі хімічні реакції між магній гідроксидом і ортофосфорною кислотою.

6. Які речовини називають комплексними сполуками?

7. Напишіть структурні формули сполук:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ .

## Тема 6. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

### 6.1. Основні поняття термодинаміки

Термодинаміка вивчає взаємні перетворення різних видів енергії, пов'язані з переходом енергії між тілами у формі теплоти й роботи.

Одним із термінів, яким часто користуються в термодинаміці, є система. Під цим терміном розуміють тіло або групу взаємодіючих тіл, умовно відокремлених від навколишнього середовища.

Якщо в системі відсутні поверхні поділу, то систему називають гомогенною, якщо система складається з двох або більше частин, відокремлених одна від одної поверхнями поділу, то систему називають гетерогенною.

Система, яка не взаємодіє ні матеріально, ні енергетично з навколишнім середовищем, тобто енергія і об'єм якої незмінні, називається ізольованою. Відкритою термодинамічною системою є система, яка взаємодіє з навколишнім середовищем і об'єм якої є змінною величиною.

### 6.2. Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки – окремий випадок закону збереження енергії в застосуванні його до процесів, які супроводжуються роботою й виділенням, поглинанням або перетворенням тепла. Закон збереження енергії говорить про те, що неможливо побудувати машину, яка виконувала б роботу з нічого. Така вигадана машина носить назву вічного двигуна першого роду.

*Вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможливо створити таку машину, яка здійснювала б роботу без затрат енергії. Цей наслідок випливає із закону збереження енергії і називається першим законом термодинаміки.*

Виходячи із закону збереження енергії, перший закон термодинаміки може мати ще такі формулювання.

*За всіляких взаємних перетворень різних видів енергії перехід від одного виду енергії у другий здійснюється в строго еквівалентних кількостях.*

*Внутрішня енергія ізольованої системи є величиною сталою.*

Перший закон термодинаміки встановлює співвідношення між теплотою  $q$ , зміною внутрішньої енергії  $\Delta U$  і роботою  $A$ , яку виконує система:

$$\Delta U = q - A, \text{ або} \\ q = \Delta U + A.$$

Під внутрішньою енергією системи розуміють суму потенціальної енергії взаємодії всіх частинок тіла між собою і кінетичної енергії їх руху. Вона складається з енергії обертального та поступального руху молекул, енергії внутрішньо-молекулярного коливального руху атомів і груп атомів, що утворюють молекули, енергії обертання електронів в атомах, ядерної енергії атомів, енергії міжмолекулярної взаємодії тощо. *Внутрішня енергія* – повний запас енергії системи без урахування кінетичної енергії системи загалом та її потенціальної енергії положення. Абсолютні значення внутрішньої енергії невідомі, але важливо знати її зміну. *Термодинамічні функції*, значення яких залежать лише від стану системи, називаються *функціями стану*. Внутрішня енергія є функцією стану, зміна її у процесі визначається кінцевим станом  $U_2$  і початковим  $U_1$ :

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

Зміну внутрішньої енергії за її переходу від одного тіла до іншого можна розглянути у вигляді двох складових. До однієї складової входить форма переходу енергії завдяки хаотичному руху й зіткненню молекул двох тіл. Мірою такої енергії є *теплота*. До другої складової входить форма передачі енергії, пов'язана з переміщенням тіл під дією будь-яких сил. Мірою цієї енергії є *робота*.

З різних видів робіт особливе значення в термодинаміці має робота проти зовнішнього тиску, тобто *робота розширення*. У загальному випадку вона дорівнює добутку діючих сил на відповідний шлях. У хімічних реакціях єдиною діючою силою є зовнішній тиск  $p$  за зміни об'єму  $\Delta V$ . Виходячи з цього, елементарну роботу розширення  $A$  розраховують за рівнянням:

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

Оскільки в *ізобарному процесі*  $p=\text{const}$ , підведена до системи теплота дорівнює:

$$q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Якщо позначити:  $U + pV = H$ , то матимемо:

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

Введена нова термодинамічна величина  $\Delta H$  – *ентальпія*, або *тепломісткість* системи. Подібно до внутрішньої енергії ентальпія є функцією стану, її зміна залежить лише від початкового й кінцевого станів системи:

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

Таким чином, в *ізобарному процесі* тепловий ефект дорівнює зміні ентальпії процесу:

$$q_p = \Delta H.$$

В *ізохорному процесі*  $V=\text{const}$ , відповідно підведена до системи теплота дорівнює:

$$q_v = \Delta U + p\Delta V$$

Оскільки в *ізохорному процесі* не відбувається зміни об'єму, то  $p\Delta V = 0$ . Отже, в *ізохорному процесі* тепловий ефект дорівнює зміні внутрішньої енергії процесу:

$$q_v = \Delta U.$$

### 6.3. Закон Гесса і його наслідки

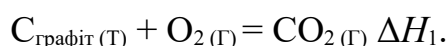
Незалежність теплового ефекту реакції від шляху процесу було встановлено дослідним шляхом академіком **Г.І.Гессом (1840)**. *Закон Гесса* встановлює, що тепловий ефект хімічних реакцій залежить лише від кінцевого й початкового стану реагуючих речовин, але не залежить від шляху, яким проходить процес. Цей закон є окремим випадком першого закону термодинаміки й строго виконується для реакцій, які протікають в ізохорних або ізобарних умовах.

Нагадаємо, що теплота, яка поглинається, у термодинамічних розрахунках вважається позитивною. У термохімії, закони якої були сформульовані раніше, ніж термодинамічні, у силу історичних традицій прийняті протилежні знаки. У термохімії процеси, за яких теплота виділяється, називають екзотермічними, тепловий ефект їх позитивний. Процеси, за яких теплота поглинається, називають ендотермічними, їх тепловий ефект негативний, тобто:

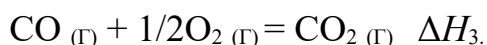
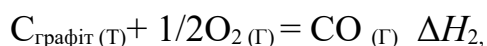
$$q_{\text{термодин}} = -Q_{\text{термохім.}}$$

Виходячи із закону Гесса, тепловий ефект однаковий, незалежно від того, яким шляхом йшла реакція. Покажемо це на прикладі реакції горіння вуглецю.

Початковими речовинами є кисень і вуглець, продуктом реакції – оксид карбону (IV). Перехід від початкових речовин до продуктів реакції можна здійснити двома шляхами: безпосередньою взаємодією кисню з вуглецем до одержання  $\text{CO}_2$ :



Іншим шляхом – провести процес у дві стадії, спочатку отримавши  $\text{CO}$ , а потім –  $\text{CO}_2$ :



Усі три процеси можна зобразити графічно (рис. 6.1).

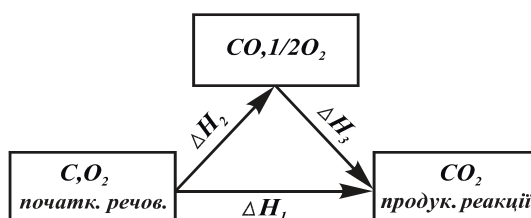


Рис. 6.1. Схематичне зображення процесів до закону Гесса

Закон Гесса дає можливість встановити зв'язок між трьома процесами простим рівнянням:

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

Закон Гесса є основою для розрахунків теплових ефектів хімічних реакцій. Оскільки значення термодинамічних функцій залежать від зовнішніх умов (температури й тиску), їх відносять до стандартних умов. Для розрахунків довідникові значення всіх термодинамічних величин відносять до однієї *стандартної температури 298 К* (точно 298,15 К) і *стандартного тиску 101,3 кПа*. Усі термодинамічні величини, які належать до стандартного стану речовин, називають *стандартними*.

*Стандартною ентальпією утворення складної речовини називається тепловий ефект реакції утворення 1 моля певної сполуки з простих речовин за стандартних умов.* Для всіх речовин у термохімічних рівняннях зазначають агрегатний стан, у якому вони перебувають за стандартних умов.

*Стандартні ентальпії утворення речовин вимірюють або обчислюють, вони позначаються  $\Delta H^0_{298}$  або  $\Delta H^0_{утв}$ , кДж/моль.* Їх значення зібрані в термодинамічних довідниках. Значення деяких речовин наведені в таблиці в цьому посібнику.

*Стандартні ентальпії утворення простих речовин, стійких за стандартних умов, вважають такими, що дорівнюють нулю.* Наприклад,  $\Delta H^0_{298}(\text{Fe}) = 0$ ,  $\Delta H^0_{298}(\text{O}_2) = 0$ .

Користуючись табличними даними, можна розрахувати тепловий ефект будь-якої хімічної реакції, якщо відомі стандартні ентальпії утворення всіх речовин, які беруть участь у реакції.

Для розрахунків теплових ефектів реакцій користуються наслідком із закону Гесса, із якого випливає: *тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою стандартних ентальпій утворення продуктів реакції і сумою стандартних ентальпій утворення початкових речовин із врахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакції.*

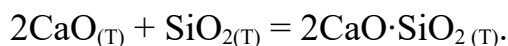
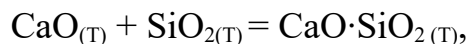
У математичній формі цей наслідок має вигляд:

$$\Delta H^0 = (\sum n \Delta H^0_{298})_{\text{прод.}} - (\sum n \Delta H^0_{298})_{\text{поч.}}$$

де  $\Delta H^0$  – тепловий ефект реакції за стандартних умов;  $\sum \Delta H^0_{298}$  – сума стандартних ентальпій утворення продуктів реакції і початкових речовин

відповідно;  $n$  – позначення стехіометричних коефіцієнтів продуктів реакції і початкових речовин у загальному вигляді.

Розглянемо для прикладу розрахунки теплових ефектів реакцій одержання силікатів кальцію:



З таблиці 6.1 знаходимо значення стандартних ентальпій утворення всіх учасників процесу:

$$\Delta H_{298}^0(\text{CaO}) = -634,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{SiO}_2) = -858,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) = -1582,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) = -2248,8 \text{ кДж/моль}.$$

Відповідно до наслідку із закону Гесса розрахуємо тепловий ефект  $\Delta H^0$  для першої реакції:

$$\Delta H^0 = -1582,5 - (-634,9 - 858,6) = -89,0 \text{ кДж},$$

і для другої реакції:

$$\Delta H^0 = -2248,8 - (-2 \cdot 634,9 - 858,6) = -120,4 \text{ кДж}.$$

Наведені розрахунки показують, що утворення силікатів кальцію супроводжується виділенням тепла (екзотермічні процеси). Тепловий ефект реакції утворення може слугувати показником міцності хімічних сполук. Реакції, які супроводжуються виділенням тепла ( $\Delta H < 0$ ), утворюють стійкі сполуки. У наведеному вище прикладі більш стійкою є сполука  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , оскільки тепловий ефект реакції утворення цієї сполуки має більше від'ємне значення.

Таблиця 6.1

## Термодинамічні властивості деяких речовин

Речовина	Стан	Стандартна ентальпія утворення, $\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль	Ентропія, $S^\sigma$ , Дж/моль·К	$c_p = a + bT + cT^2$ , Дж/моль·К		
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
1	2	3	4	5	6	7
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	кр	-1668,2	50,93	114,66	12,79	-35,4
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	кр	-2686,5	83,6	189,44	9,78	-66,88
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	кр	-7540,7	250,8	352,04	83,6	-104,5
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	кр	-3208,2	-	229,27	36,78	-14,55
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	кр	-4033,4	169,29	240,22	147,6	-32,9
CaO	кр	-634,9	39,71	48,78	4,51	-8,53
CO <sub>2</sub>	г	-393,1	213,43	44,01	9,03	-8,53
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	кр	-3553,0	205,23	260,33	19,14	-50,2
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	кр	-2319,1	114,11	150,52	24,91	-33,73
Ca(OH) <sub>2</sub>	кр	-985,6	76,08	82,72	43,68	-12,29
$\beta\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	кр	-1582,5	81,93	111,35	15,05	-27,25
$\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	кр	-2248,8	127,49	145,76	40,71	-26,17
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	кр	-2876,3	168,45	208,37	36,03	-42,43
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	кр	-3820,6	210,67	267,52	37,83	-69,39
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	кр	-4675,3	311,83	340,84	188,5	-61,32
$4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	кр	-5864,1	330,01	367,63	16,51	-56,35
$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	кр	-9708,5	507,03	552,81	272,5	-76,7
$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	кр	-3033,0	170,96	187,31	78,17	43,26
$2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	кр	-4760,2	271,28	332,18	151,7	73,36
FeO (вюстит)	кр	-266,3	59,36	51,75	6,77	1,59
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)	кр	-821,4	89,87	98,19	77,75	14,84
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	кр	-1446,3	145,05	152,61	39,12	28,01
H <sub>2</sub> O	г	-241,6	188,54	29,97	10,7	0,33
H <sub>2</sub> O	рід	-285,6	69,87	33,15	70,89	11,61

Продовження табл. 6.1

$H_2SiO_3$	кр	-1131,5	–	–	–	–
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	кр	-5879,6	–	–	–	–
$K_2O \cdot SiO_2$	кр	-1492,3	137,94	–	–	–
MgO	рід	-601,3	26,75	42,55	49,07	-6,19
$Mg(OH)_2$	кр	-923,8	63,08	43,47	112,9	–
$MgO \cdot SiO_2$	кр	-1496,0	67,72	102,62	19,81	-26,25
$2MgO \cdot SiO_2$	кр	-2124,3	94,87	149,69	27,34	-35,61
$Na_2CO_3$	кр	-113,7	136,07		–	–
$Na_2O$	кр	-41,5	72,73	65,63	22,57	–
$Na_2O \cdot SiO_2$	кр	-155,7	113,7	130,17	40,13	-27,04
$2Na_2O \cdot SiO_2$	кр	-2080,8	195,62	162,43	74,15	–
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	кр	-2396,0	164,69	185,51	70,47	-44,6
SiC	кр	-111,6	16,43	37,33	12,54	-12,83
$SiO_2$	кр	-858,6	41,8	46,9	34,28	-11,29

#### 6.4. Другий закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки дає змогу вирішувати питання, пов'язані з визначенням теплових ефектів при різних хімічних та фізичних процесах. Але перший закон термодинаміки не відповідає на питання, у якому напрямі в дійсності протікатиме процес і за яких умов встановлюється рівновага. Відповідь на ці питання дає другий закон термодинаміки.

У природі процеси мають односторонню спрямованість: вода займає більш низький рівень, теплота переходить від гарячого тіла до холодного, дифузія протікає із зони більшої концентрації до зони меншої концентрації. Такі процеси протікають самочинно.

*Самочинні процеси – це процеси, які відбуваються в системі без утручання ззовні з боку середовища.*

*Процеси, які не можуть здійснюватися самі, без утручання ззовні, називаються несамочинними.*

Другий закон термодинаміки тісно пов'язаний з оборотністю процесів. Розрізняють *необоротні й оборотні процеси*.

*Необоротні процеси – це такі процеси, після протікання яких системі і навколишнє середовище не можна повернути в попередній стан.*

Усі самочинні процеси є необоротними. Вони протікають лише в одному напрямі – у бік наближення до стану рівноваги та припиняються тоді, коли досягають цього стану: наприклад, перехід тепла від більш нагрітого тіла до менш нагрітого закінчується після вирівнювання температури тіл.

*Оборотні процеси – це такі процеси, після протікання яких можна повернути систему й навколишнє середовище в попередній стан.* Оборотні процеси проходять у прямому і зворотному напрямках, причому у зворотному процесі система проходить ті самі проміжні стани, що й у прямому процесі, але у зворотному порядку.

Узагальнюючи явища необоротності теплових процесів, можна дати формулювання другого закону термодинаміки, які логічно пов'язані одне з одним.

*Теплота не може переходити сама собою від менш нагрітого тіла до більш нагрітого (Р. Клаузіус).*

*Неможливий процес, єдиним результатом якого є перетворення теплоти в роботу, тобто всю теплоту не можна перетворити в роботу, тоді як перетворення роботи в теплоту може бути єдиним результатом процесу (Дж. Томсон).*

*Неможливо побудувати таку періодично діючу машину (вічний двигун другого роду), всі дії якої зводилися б до здійснення роботи й відповідного охолодження теплового джерела (В. Оствальд).*

Перехід теплоти в роботу відбувається в будь-якій машині, але він супроводжується одночасним необоротним переходом частини тепла до холодильника. Ця частина тепла не може бути використана для одержання роботи. Тобто вся теплота не може перетворюватись у роботу, оскільки частково витрачається в зовнішнє середовище.

Математичний запис другого закону термодинаміки для оборотних і необоротних процесів має вигляд:

$$\Delta S > \Delta q/T \quad \Delta S = \Delta q/T,$$

де знак рівності вказує на оборотні процеси, а знак нерівності – на необоротні процеси,  $\Delta S$  – функція, яку ввів Клаузіус Р. (1865) і назвав *ентропією*.

Ентропія характеризує молекулярну *невпорядкованість системи* та зменшується зі зниженням температури. Больцман Л. показав, що

ентропія зв'язана з великим числом різних мікроскопічних способів реалізації конкретної макроскопічної ситуації:

$$S = k \cdot \lg W,$$

де  $W$  – число різних мікроскопічних способів реалізації конкретної макроскопічної ситуації (термодинамічна ймовірність);  $k$  – константа Больцмана:

$$k = R/N,$$

де  $R$  – газова стала;  $N$  – число Авогадро.

Подібно до внутрішньої енергії, зміна ентропії в будь-якому процесі залежить від початкового й кінцевого стану системи та визначається:

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Для термодинамічних розрахунків користуються *абсолютними значеннями стандартних ентропій  $S^\circ$* , розрахованими за температури 298К й тиску 101, 3 кПа і основаними на *третьому законі термодинаміки: ентропія будь-якої кристалічної речовини у вигляді ідеального твердого тіла за температури абсолютного нуля до рівнює нулю.*

Стандартні значення ентропій зазначені в термодинамічних довідниках. Значення ентропії для процесу в стандартних умовах визначають, користуючись наслідком із закону Гесса:

$$\Delta S^\circ = (\sum n S^\circ_{298})_{\text{прод.}} - (\sum n S^\circ_{298})_{\text{поч}},$$

де  $\Delta S^\circ$  – значення ентропії для процесу за стандартних умов;  $\sum S^\circ_{298}$  – сума стандартних ентропій продуктів реакції і початкових речовин відповідно;  $n$  – позначення стехіометричних коефіцієнтів продуктів реакції і початкових речовин у загальному вигляді.

## 6.5. Термодинамічні потенціали

Будь-яка хімічна система спрямована до стану з мінімальною енергією і з максимальною неупорядкованістю. У зв'язку із цим вводиться нова функція – *вільна енергія*, яка враховує ці фактори.

Функція  $(H - TS)$  для *ізобарно-ізотермічного процесу* називається *ізобарним потенціалом*, або *вільною енергією Гіббса*, і позначається  $G$ :

$$G = H - TS \text{ або } \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Для будь-якого *ізохорно-ізотермічного процесу* функція  $(U - TS)$  називається *ізохорним потенціалом*, або *вільною енергією Гельмгольца*, і позначається  $F$ :

$$F = U - TS \text{ або } \Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Оскільки величини  $U, H, S, T, p, V$  є функціями стану, то зі співвідношення випливає, що  $F$  і  $G$  також будуть функціями стану, тобто зміни ізохорного й ізобарного потенціалів під час протікання процесу не залежать від шляху процесу, а залежать лише від початкового й кінцевого станів системи.

*Ізохорний потенціал* є критерієм напряму процесу й рівноваги в системі в ізохорно-ізотермічних, а *ізобарний потенціал* – в ізобарно-ізотермічних умовах.

Виходячи з вищесказаного, можна сформулювати *принцип мінімуму вільної енергії*: у будь-яких системах, які перебувають за сталого об'єму й температури, можуть протікати самочинно лише ті процеси, які супроводжуються зменшенням вільної енергії Гельмгольца ( $F < 0$ ), причому у стані рівноваги вона досягає мінімального значення ( $\Delta F = 0$ ).

Аналогічно в системах, що перебувають за сталого тиску й температури, самочинно можуть протікати лише процеси, які супроводжуються зменшенням вільної енергії Гіббса ( $G < 0$ ), причому у стані рівноваги її значення досягає мінімального ( $\Delta G = 0$ ).

Зроблені висновки дуже важливі для технологів, оскільки розрахунки вільної енергії дають можливість передбачити, чи самочинно протікатиме реакція, чи залишиться вона в стані рівноваги, чи самочинно протікатиме у зворотному напрямі.

### **Запитання для самоконтролю**

1. Перший закон термодинаміки. Поняття внутрішньої енергії.
2. Чому дорівнює тепловий ефект для ізохорного (сталий об'єм) та ізобарного (сталий тиск) процесів?
3. Як формулюється закон Гесса і його наслідки?
4. Навести математичний запис і аналітичні формулювання другого закону термодинаміки.
5. Третій закон термодинаміки. Абсолютні значення стандартних ентропій.
6. Які термодинамічні потенціали характеризують ізобарний і ізохорний процеси?
7. Які умови самочинного перебігу процесу?

## Тема 7. РОЗЧИНИ

### 7.1. Основні поняття в теорії розчинів. Види розчинів

Припустимо, що дві речовини досить тонко подрібнені і змішані між собою. Між цими речовинами може відбутися хімічна взаємодія з утворенням нової сполуки, і система стане однорідною (гомогенною) у всьому об'ємі. Якщо ж вихідні речовини не взаємодіють між собою, то утвориться механічна суміш – неоднорідна (гетерогенна) система, яка містить дві і більше фаз. У разі змішування речовин можна отримати гомогенну або гетерогенну систему, яка називається розчином. Склад розчину, тобто вміст в ньому компонентів, можна змінювати в певних межах, не порушуючи його однорідності.

Системи з двох або кількох речовин, у якій одна речовина (або декілька) рівномірно розподілені у вигляді дуже дрібних частинок в об'ємі іншої, називаються *дисперсними* (лат. *dispersus* – «розсіяний»). Речовина, диспергована (рівномірно розподілена) в об'ємі іншої, називається *дисперсною фазою*. Суцільна фаза, у якій диспергована дисперсна фаза, називається *дисперсійним середовищем*. Розчин цукру у воді – це дисперсна система, у якій цукор – дисперсна фаза, вода – дисперсійне середовище.

За *ступенем дисперсності*, тобто залежно від лінійних розмірів часточок дисперсної фази, дисперсні системи поділяються на *грубодисперсні* (різні суспензії, емульсії, ґрунт, бетон, граніт, дими, туман тощо), у яких часточки мають розміри понад 1 мкм; *тонкодисперсні* (колоїдні розчини – кров, водневі розчини клею, желатину, крохмалю, сірки та ін.) з розмірами диспергованих часточок у межах 1–100 нм та *істинні розчини* або просто *розчини*, у яких розчинена речовина диспергована до розмірів молекул або іонів (менш ніж 1 нм). У розчинах між дисперговою речовиною і дисперсійним середовищем (розчинником) немає поверхні розподілу, тому розчин є гомогенною системою. Отже, *розчин* – гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка складається з двох або більше компонентів. Залежно від агрегатного стану дисперсійного середовища розчини поділяють на *газоподібні* (суміші газів, наприклад повітря), *тверді* (скло, сплави, співкристали KCl та KBr тощо) та *рідкі*, які утворюються за розчинення газоподібних (амоніак, хлороводень, вуглекислий газ), рідких

(спирт, ацетон, сульфатна кислота) або твердих (солі, луги тощо) речовин у рідкому дисперсійному середовищі (*розчиннику*), наприклад воді. Останній тип розчинів є найважливішим, оскільки більшість біологічних, геологічних та хімічних процесів відбувається за участю рідких розчинів. Тверді розчини поділяються на два типи: *заміщення* і *проникнення*.

*Тверді розчини заміщення* – це розчини, у яких атоми одного елемента заміщують атоми іншого у вузлах кристалічних ґраток. Такі розчини утворюються лише в тому випадку, коли атоми різних елементів є близькими за розмірами та властивостями. Наприклад, у разі сплавлення міді із цинком атоми купруму заміщують атоми цинку в кристалічній ґратці (рис. 7.1, *a*). У простих речовинах один одного заміщують атоми або молекули. В іонних кристалах можуть заміщуватись як катіони, так і аніони.

*Тверді розчини проникнення (укорінення)* – розчини, у яких атоми, іони статистично розміщуються в проміжках між атомами, іонами основної речовини. У твердих розчинах вкорінення атоми, іони розчинної речовини неупорядковано займають вільну правильну систему точок (міжвузля) кристалічної ґратки розчинника. Головною умовою утворення твердих розчинів проникнення є відповідність розмірів атомів проникнення розмірам пустот ґратки-матриці. Типовими представниками твердих розчинів проникнення є фази, які утворюються зі входженням атомів неметалів у кристалічну ґратку перехідних металів, наприклад проникнення атомів карбону в міжвузля кристалів заліза під час виплавлення чавуну (рис.7.1, *б*).

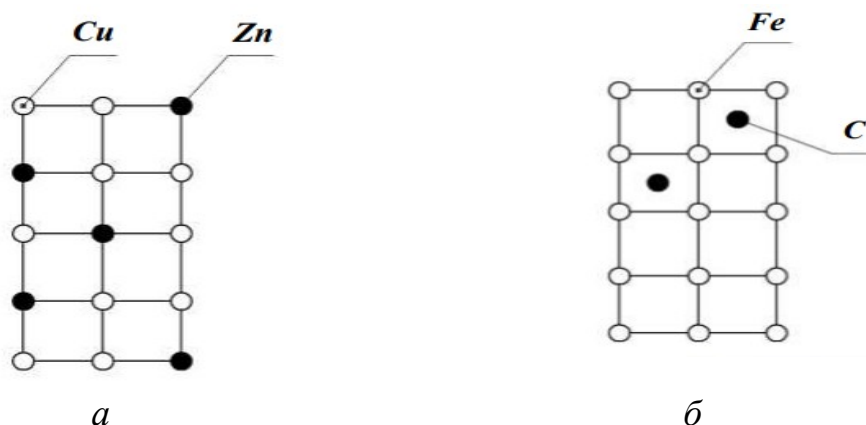


Рис. 7.1. Тверді розчини заміщення (*a*) та проникнення (*б*)

Розчинність за типом проникнення зазвичай невелика й дорівнює декільком відсоткам і лише за особливих умов досягає 10%. У твердих розчинах проникнення, на відміну від твердих розчинів заміщення, атоми, які проникають у матрицю, значно відрізняються за електронною будовою, електронегативністю, типом хімічного зв'язку тощо. Тому для твердих розчинів проникнення характерний змішаний ковалентно-металічний зв'язок

**Газові (газуваті) розчини** називають газовими сумішами (наприклад, повітря). Оскільки розчинником є компонент, концентрація якого суттєво більша за концентрацію інших компонентів, то розчинником у повітрі є азот.

Здатність речовини, змішуючись з іншою речовиною, утворювати гомогенні системи (розчини), називається **розчинністю**. Якщо достатню кількість кристалічної речовини, яка розчиняється, внести в певну кількість розчинника, то в такій системі водночас відбуваються два взаємно протилежні процеси: від поверхні кристалів речовини, що розчиняється, відриваються окремі молекули або іони. Завдяки дифузії останні рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчинника. Одночасно з розчиненням відбувається зворотний процес – кристалізація. Частинки розчиненої речовини, які перейшли в розчин, притягуються поверхнею речовини, яка ще не розчинилася, і кристалізуються. Швидкості розчинення та кристалізації залежать від концентрації розчину й температури. Спочатку швидкість розчинення перевищує швидкість кристалізації. У міру збільшення концентрації розчиненої речовини в розчині швидкість кристалізації збільшується та настає момент, коли швидкості розчинення і кристалізації стають однаковими. У системі встановлюється динамічна рівновага, за якої за одиницю часу розчиняється стільки молекул, скільки їх виділяється з розчину. *Розчин, який перебуває в рівноважному стані з речовиною, що розчиняється (тобто за цієї температури речовина в розчині більше не розчиняється), називають насиченим розчином.*

Розчин, у якому розчинена речовина ще може розчинитися за цієї температури, називається **ненасиченим**. Ненасичені розчини поділяються на *концентровані* – речовини розчинено достатньо багато, але менше, ніж у насиченому (рис.7.2, б), і *розведені* – речовини розчинено відносно небагато (рис.7.2, а).

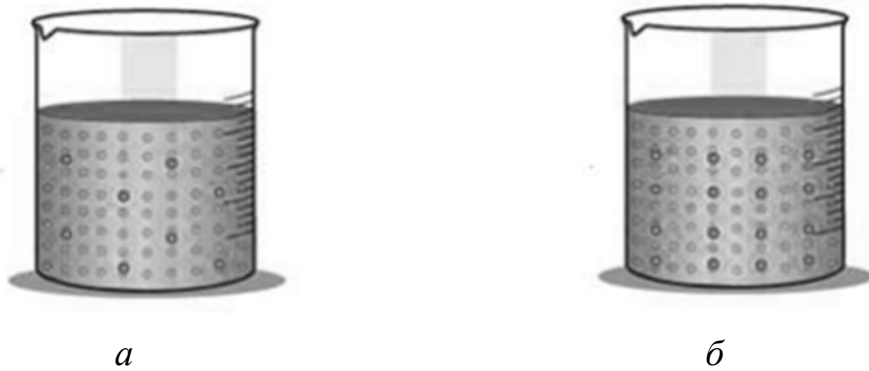


Рис. 7.2. Розведений (а) і концентрований розчини (б)

За розчинністю речовини поділяють на *добре розчинні* (у 100 г води розчиняється понад 10 г речовини), *малорозчинні* (у 100 г води розчиняється менше ніж 1 г речовини) і *практично нерозчинні* (у 100 г води розчиняється менше ніж 0,01 г речовини). Розчинність залежить від природи розчинника й розчиненої речовини, умов розчинення (температура, тиск, концентрація, наявність інших речовин). Розчинність більшості твердих речовин зменшується із зниженням температури, тому під час охолодження гарячих насичених розчинів надлишок розчиненої речовини виділяється у вигляді кристалів. Виділення речовини під час охолодження насиченого розчину називають *кристалізацією* (перекристалізацією). Кристалізацію з розчинів або перекристалізацію широко застосовують для очищення речовин, які розчиняються у воді або інших розчинниках.

За обережного та повільного охолодження насиченого розчину кристалізація може не відбутися. У цьому випадку одержують розчин, який містить значно більшу масу розчиненої речовини, ніж її може розчинитися до утворення насиченого розчину за цієї температури. Такий розчин називають *пересиченим*. Пересичені розчини – термодинамічно нестійкі системи. У разі струшування розчину, попадання в нього пилу або додавання кристалу розчиненої речовини відбувається миттєва кристалізація. Пересичені розчини легко утворюють натрій хлорид, сульфат і карбонат, натрій тетраборат (бура) тощо.

Розчинність рідин у рідинах може бути повною чи обмеженою. Більш поширена обмежена розчинність. За повної взаємної розчинності рідини змішуються в будь-яких співвідношеннях (спирт – вода). Рідини з обмеженою взаємною розчинністю завжди утворюють два шари. Наприклад, під час змішування аніліну й води завжди існує два шари:

верхній шар складається переважно з води та містить анілін у невеликих кількостях (приблизно 13%), нижній шар, навпаки, складається здебільшого з аніліну та містить близько 5 % води. Підвищення температури призводить до збільшення взаємного розчинення рідин. Температуру, за якої обмежена взаємна розчинність рідин переходить у необмежену, називають критичною температурою розчинення. Для системи анілін – вода вона дорівнює 168 °С. Розчинність газів у рідинах досить різноманітна. На неї значною мірою впливають температура та тиск: з підвищенням температури розчинність газів зменшується, а з підвищенням тиску – збільшується.

Самоплинний розподіл речовини, яку розчиняють між молекулами розчинника, називають **розчиненням**. Однак розчинення не можна розглядати як механічний процес, оскільки властивості розчиненої речовини та розчинника змінюються під час утворення розчину. Про це свідчить ряд факторів: об'єм розчину ніколи не дорівнює сумі об'ємів розчинника та розчиненої речовини. Розчинення зазвичай супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, а інколи і зміною забарвлення розчину. В окремих випадках ці ефекти малі, але в ряді випадків вони стають дуже помітними. Наприклад, розчинення нітратів супроводжується значним охолодженням розчину, а розчинення натрій, калій гідроксидів і сульфатної кислоти – сильним нагріванням. У разі змішування 500 мл води з 500 мл етилового спирту об'єм утвореного розчину стає рівним не 1 л, а 940 мл (об'єм зменшується на 6%). Це явище має назву *контракції* і обумовлене утворенням водневих зв'язків між молекулами спирту та води. Розчинення білого порошку зневодненого  $\text{CuSO}_4$  супроводжується утворенням блакитного розчину, а синіх кристалів  $\text{CoCl}_2$  – рожевого розчину. Всі ці явища обумовлені як фізичними, так і хімічними змінами в загальній системі розчину.

Вивчення розчинів сприяло появі двох теорій їх утворення: *фізичної та хімічної* (друга половина XIXст.). Представники *фізичної теорії розчинів*, початківцем якої був Вант-Гофф, розглядали розчинення як фізичний процес: розчинник є деяким індиферентним середовищем, у якому молекули розчиненої речовини рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчину завдяки силам дифузії. При цьому унеможлиблюється міжмолекулярна взаємодія як між частинками розчиненої речовини, так і між молекулами розчинника. Прихильники *хімічної теорії розчинів* вважали, що між молекулами компонентів

розчину має місце хімічна взаємодія, яка призводить до утворення суміші більш або менш стійких сполук частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника. Таке уявлення про розчини вперше було сформульовано Д.І. Менделєєвим. Для розвитку хімічної теорії розчинів важливе значення мали роботи І.О. Каблукова, М.С. Курнакова, В.О. Кістяковського. Фізична та хімічна теорії склали основу сучасної теорії розчинів. Процес розчинення – складний фізико-хімічний процес. Залежно від природи компонентів та умов утворення розчину (концентрації, температури, тиску) можуть переважати або фізичні, або хімічні явища. До фізичних явищ належать як простий розподіл молекул розчиненої речовини серед молекул розчинника, так і взаємодія завдяки силам електричної природи: іон-дипольна, диполь-дипольна, взаємодія між іонами протилежного знака. Фізичні сили діють на далеких відстанях та упереджують хімічні, які діють на відстанях порядку діаметра молекул: перебудова електронних оболонок атомів, молекул, іонів. Сукупність усіх процесів, які виникають унаслідок появи в розчиннику розчиненої речовини, називають *сольватацією*, для водних розчинів – *гідратацією*.

Сполуки змінного складу, які утворюються внаслідок взаємодії молекул розчинника із частинками розчиненої речовини, називають *сольватами*. Якщо розчинник – вода, то сольвати називають *гідратами*.

У разі розчинення іонних сполук процес сольватації починається з орієнтації диполей води відносно іонів у кристалічній решітці. Розглянемо розчинення натрій хлориду у воді. Між молекулами води діють водневий зв'язок і сили ван-дер-ваальса (орієнтаційні сили). Таким чином, молекули води поведуть себе як диполі – частинки, які мають одночасно негативний заряд з одного боку й позитивний – з іншого. Між іонами натрію та хлору, які розташовані на поверхні кристалу натрій хлориду, та молекулами води виникає іон-дипольна взаємодія. Молекули води поведуться таким чином, що до іона  $\text{Na}^+$  повертаються негативним, а до іона  $\text{Cl}^-$  – позитивним полюсом диполя. Виникає іон-дипольна взаємодія, унаслідок чого іони натрію та хлору відриваються від кристала, їх оточують диполі води (гідратація), утворені гідрати дифундують до розчинника. Таким чином кристал натрій хлориду розпадається на гідратовані іони, які утворюють із водою гомогенну систему – розчин (рис. 7.3).

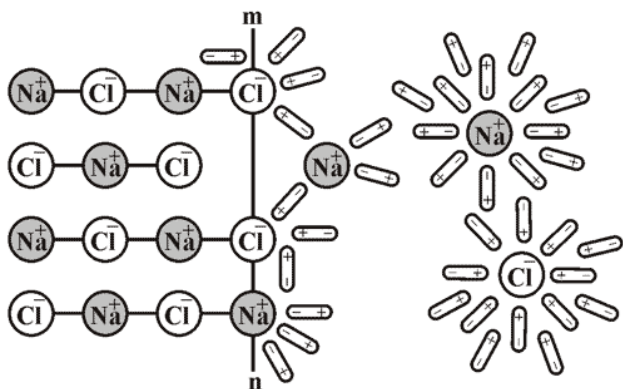


Рис. 7.3. Механізм розчинення NaCl у воді

Молекули води утримуються біля утворених іонів як завдяки електростатичним силам (протилежні заряди притягуються), так і шляхом утворення донорно-акцепторних зв'язків. Це залежить від природи розчинника й розчиненої речовини. Одним із наслідків гідратації (сольватації) є здатність речовин під час виділення з розчину зв'язувати деяку кількість води (розчинника):  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  тощо. Речовини, кристали яких містять молекули води, називають кристалогідратами, а воду, яка входить до складу кристалів цих речовин, – кристалізаційною. Кристалогідрати у багатьох випадках нестійкі сполуки, з нагріванням вони втрачають воду. Кристалізаційна вода, наприклад, з  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  видаляється вже за кімнатної температури. Для зневоднення  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  потрібне досить сильне нагрівання (близько  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), при цьому блакитний колір кристалічного кристалогідрату купрум сульфату змінюється на білий у порошкоподібного зневодненого. Часто після охолодження зневоднені речовини приєднують воду з повітря: білий порошок зневодненого  $\text{CuSO}_4$  після зберігання у відкритому посуді набуває блакитного кольору внаслідок утворення кристалогідрату  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Енергетичні ефекти під час розчинення.** Розчинення речовин супроводжується тепловими ефектами ( $\Delta H_{\text{розч}}$ ). Так, під час розчинення у воді лугів або кислот теплота виділяється (екзотермічний процес), а під час розчинення багатьох солей – поглинається (ендотермічний процес). Згідно із сучасною теорією розчинів, розчинення – це сукупність фізико-хімічних процесів, кожен з яких супроводжується певним тепловим ефектом: 1) руйнування структури розчиненої речовини (руйнування кристалічних ґраток), іонізація відбувається з поглинанням теплоти

( $\Delta H_1 > 0$ ); 2) взаємодія молекул розчинника із частинками розчиненої сполуки – сольватація (гідратація), утворення сольватів (гідратів) – процес, який супроводжується виділенням теплоти ( $\Delta H_2 < 0$ ); 3) розподіл сольватованих частинок в об'ємі розчинника – дифузія, відбувається з поглинанням теплоти ( $\Delta H_3 > 0$ ). Отже, залежно від співвідношення цих теплових ефектів процес розчинення може бути екзотермічним (теплота виділяється) або ендотермічним (теплота поглинається):

$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

## 7.2. Концентрація розчинів і способи її вираження

Існують різні способи чисельного вираження складу розчинів: *частка розчиненої речовини* (масова, мольна, об'ємна), *концентрація* (молярна, моляльна, масова, нормальна та ін.).

**Масова частка розчиненої речовини ( $\omega$ )** – фізична величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини ( $m_{\text{р. реч.}}$ ) до маси розчину ( $m_{\text{розч.}}$ ):

$$\omega = \frac{m_{\text{р. реч.}}}{m_{\text{розч.}}} \cdot 100\%.$$

Масову частку розчиненої речовини зазвичай виражають у частках одиниці або у відсотках.

**Мольна частка розчиненої речовини ( $\chi$ )** – це фізична величина, що визначається відношенням кількості молей розчиненої речовини  $\nu_{\text{р. реч.}}$  до загальної кількості молей розчиненої речовини та розчинника ( $\nu_{\text{р. реч.}} + \nu_{\text{роз-ка}}$ ):

$$\chi = \frac{\nu_{\text{р. реч.}}}{\nu_{\text{р. реч.}} + \nu_{\text{роз-ка}}}.$$

**Об'ємна частка розчиненої речовини ( $\varphi$ )** – це фізична величина, що визначається відношенням об'єму розчиненої речовини ( $V_{\text{р. реч.}}$ ) до об'єму розчину  $V_{\text{розч.}}$

$$\varphi = \frac{V_{\text{р. реч.}}}{V_{\text{розч.}}}$$

Слід пам'ятати, що в разі змішування речовин об'єм розчину не дорівнює сумі об'ємів розчиненої речовини та розчинника.

**Концентрацією** називають кількість розчиненої речовини ( $z$ , моль) у певній кількості (масовій або об'ємній) розчину (або розчинника).

**Молярна концентрація** ( $C_M$ ) – це фізична величина, що визначається відношенням кількості молей розчиненої речовини ( $V_{p. реч.}$ ) до об'єму розчину ( $V_{розч.}$ )

$$C_M = \frac{V_{p. реч.}}{V_{розч.}} = \frac{m_{p. реч.}}{M_{p. реч.} \cdot V_{розч.}}$$

Одиницею молярної концентрації є *моль/л*. **Молярність** розчину позначається буквою **M**. Наприклад, двомолярний – 2 M розчин сульфатної кислоти містить 2 моль/л, тобто 196,16 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 1 л розчину. Розчини, що містять в 1 л 0,1 моль/л та 0,01 моль/л розчиненої речовини, називаються відповідно *децимолярними* та *сантимолярними*.

**Моляльна концентрація** ( $C_m$ ) – виражається числом молів розчиненої речовини в 1 кг розчинника (моль/кг):

$$C_m = \frac{V_{p. реч.}}{m_{p-ка}} = \frac{m_{p. реч.} \cdot 1000}{M_{p. реч.} \cdot m_{p-ка}}$$

Наприклад, якщо в 1000 г води розчинено 98,08 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (тобто 1 моль), то такий розчин – одномоляльний. Моляльність розчину позначається буквою *m* (1 *m*, 0,02 *m* тощо).

**Молярна концентрація еквівалента – нормальна концентрація** ( $C_N$ ) виражається числом еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в 1л розчину (моль-екв./л):

$$C_N = \frac{V_{екв. р. реч.}}{V_{розч.}} = \frac{m_{p. реч.}}{M_{екв. р. реч.} \cdot V_{розч.}}$$

**Нормальність** позначають буквами **n** або **N** (1 *n* – однонормальний, 0,001 *n* – мілінормальний розчини). Нормальність і молярність розчинів збігаються для одноосновних кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH) і однокислотних основ (KOH, NaOH, NH<sub>4</sub>OH). Якщо кислота, наприклад, триосновна, то нормальність у три рази більша за її молярність: **1M**

розчин  $\text{H}_3\text{PO}_4$  відповідає нормальності цієї кислоти, яка дорівнює трьом, тобто  $1\text{M } \text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{н } \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Особливістю *еквінормальних* розчинів (тобто розчинів однакової нормальності) є те, що однакові об'єми їх взаємодіють без залишку. Так, 20мл 1 н розчину KOH взаємодіє без залишку з 20 мл 1 н розчину будь-якої кислоти ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), оскільки, згідно із законом еквівалентів, речовини взаємодіють між собою в кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам. У разі неоднакових нормальностей реагуючих розчинів останні взаємодіють в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їхнім нормальностям. Математично це можна виразити рівнянням:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}} \text{ або } V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2}.$$

**Титр** – це кількість грамів розчиненої речовини в 1 мл розчину:

$$T = \frac{m}{V}, \text{ г/мл.}$$

Титр широко використовують в аналітичній хімії для вираження концентрацій в об'ємному аналізі (тиртиметрія), звідки і походить його назва.

### 7.3. Властивості розчинів неелектролітів

**Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином. Закон Рауля.** Основним питанням термодинамічної теорії розчинів є встановлення залежності рівноважних властивостей розчинів від складу та властивостей їх компонентів. Установимо залежність тиску насиченої пари розчинника й розчиненої речовини від складу розчинів і властивостей чистих компонентів для ідеальних розчинів. **Ідеальним** називають розчин, у якому сили міжмолекулярної взаємодії окремих компонентів (наприклад, А–А, В–В, А–В) однакові й між компонентами немає хімічної взаємодії. Утворення такого розчину супроводжується нульовим тепловим ефектом ( $\Delta H = 0$ ); кожний компонент поводить себе в ідеальному розчині незалежно від інших компонентів, і властивості

розчину за даних умов визначаються лише концентрацією розчиненої речовини. Властивості розчинів, які залежать лише від їхньої концентрації і не залежать від природи розчиненої речовини, називають *колігативними*.

Розглянемо випадок, коли чиста рідина, наприклад вода, міститься в закритій посудині за сталої температури. Окремі молекули, які мають найбільшу кінетичну енергію, долатимуть поверхневий натяг і переходитимуть у газоподібну фазу, тобто рідина випаровуватиметься. Із збільшенням кількості молекул води в газоподібній фазі збільшується і кількість молекул, що випадково повертаються в рідку фазу. Неминуче настане момент, коли концентрація молекул води в газоподібній (паровій) фазі збільшиться настільки, що назад у рідину повертатиметься стільки само молекул. Рівновага настане, коли кількість молекул води, що переходитимуть із рідини, дорівнюватиме кількості молекул, які повертатимуться в рідину з газоподібної (парової) фази за ту саму одиницю часу. Рівноважний стан системи рідина – пара за певної температури характеризується тиском насиченої пари. Тиск насиченої пари називається також пружністю пари.

Якщо замість води в посудину ввести розчин будь-якої речовини, то рівновага порушиться. Зменшиться загальна кількість молекул води на поверхні, тому відповідно зменшиться і кількість молекул води, що матимуть енергію, яка необхідна для переходу в газоподібну фазу. При цьому повертатиметься до рідини та сама кількість молекул води. Унаслідок цього концентрація молекул води в паровій фазі зменшуватиметься доти, доки кількість молекул води, що повертатимуться у воду, не дорівнюватиме кількості молекул води, що переходитимуть із розчину в парову фазу. Знову настане рівновага. Але тепер концентрація молекул води в газоподібній фазі буде менша, ніж була над чистою водою. Отже, менший буде і тиск насиченої пари. Звідси можна зробити висновок, що тиск насиченої пари води (розчинника) над розчином менший, ніж тиск насиченої пари води (розчинника) над чистою водою (тобто над чистим розчинником) (рис.7.4).

Залежність зниження тиску пари розчинів від їхньої концентрації виражається **першим законом Рауля** (1887р.): *відносне зниження тиску насиченої пари над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини, або зниження тиску насиченої пари над розчином прямо пропорційне мольній частці розчиненої речовини:*

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \chi, \text{ або } \Delta P = P_0 \cdot \chi,$$

де  $P_0$  – тиск насиченої пари чистого розчинника;  $P$  – тиск насиченої пари над розчином;  $\Delta P = P_0 - P$  – зниження тиску насиченої пари;  $\chi$  – мольна частка розчиненої речовини.

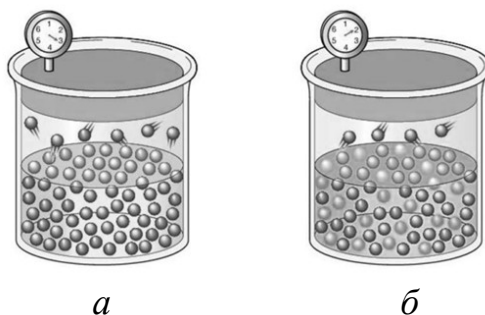


Рис. 7.4. Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином:  
а – розчинник; б – розчин

Із цього рівняння випливає, що зниження тиску пари не залежить від природи речовини, а зумовлене лише числом її молів у певній кількості розчинника, тобто її концентрацією.

Закон Рауля, який був сформульований на основі експериментальних результатів, можна вивести аналітично, припускаючи, що пара розчинника підпорядковується законам для ідеальних газів і що між молекулами розчинника та розчиненої речовини немає будь-якої специфічної взаємодії (ідеальні розчини). Насправді реальні розчини своїми властивостями завжди відрізняються від ідеальних. Але в багатьох випадках за малих концентрацій реальні розчини досить точно підпорядковуються закону Рауля, тому без великої похибки їх можна вважати ідеальними. Виходячи із закону Рауля, можна в закритій посудині створювати певну концентрацію водяної пари, підбираючи відповідно концентрацію розчиненої речовини. Це дає змогу, наприклад, випробувати різні матеріали, у тому числі будівельні, в умовах різної вологості.

Температура кипіння й температура замерзання (кристалізації) розчинів залежать від тиску пари розчинів. Рідина закипає тоді, коли тиск насиченої пари дорівнює зовнішньому тискові. Зменшення тиску пари розчину спричиняє підвищення температури кипіння або зниження

температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника.

Досліджуючи температури кипіння й температури замерзання розбавлених розчинів різних концентрацій, Рауль виявив, що еквімолярні кількості різних речовин, розчинених у тій самій кількості цього розчинника, знижують температуру замерзання й підвищують температуру кипіння розчинів на те саме число градусів. Свої висновки він сформулював у вигляді *наслідків із закону Рауля: підвищення температури кипіння ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) або зниження температури замерзання ( $\Delta T_{\text{зам}}$ ) розчину прямо пропорційне його молярній концентрації:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \cdot C_m; \quad \Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot C_m,$$

де  $C_m$  – молярна концентрація розчину,  $K_E$  та  $K_K$  – коефіцієнти пропорційності, які називаються **ебуліоскопічною та кріоскопічною сталими**.

Підставимо значення молярної концентрації з рівняння в рівняння й одержимо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m_{\text{р.реч.}} \cdot 1000}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{р-ка}}},$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \frac{m_{\text{р.реч.}} \cdot 1000}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{р-ка}}}.$$

$K_E$  і  $K_K$  вимірюються в градусах і показують підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання одномолярного розчину порівняно з відповідними температурами чистого розчинника. Значення ебуліоскопічної та кріоскопічної сталих не залежать від концентрації і природи розчиненої речовини, а залежать від природи розчинника. Значення  $K_E$  і  $K_K$  для багатьох розчинників наведені в довідниковій літературі.

У разі виконання бетонних робіт, транспортування бетонної суміші в зимовий період і в деяких інших випадках для зниження температури замерзання будівельних розчинів вводять солі хлориду кальцію, хлориду натрію або їх суміш.

Визначення молекулярних мас речовин за зниженням температури замерзання або підвищенням температури кипіння розчинів називається **кріоскопією та ебуліоскопією**. Ці методи використовуються також для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів асоціації та полімеризації речовин у розчинах.

Виходячи з попередніх рівнянь, отримаємо молярну масу розчиненої речовини:

$$M_{p.реч.} = \frac{K_E \cdot m_{p.реч.} \cdot 1000}{\Delta T_{кип} \cdot m_{p-ка}},$$

$$M_{p.реч.} = \frac{K_K \cdot m_{p.реч.} \cdot 1000}{\Delta T_{зам} \cdot m_{p-ка}}.$$

**Дифузія. Осмос. Осмотичний тиск.** У розчині молекули розчинника й розчиненої речовини перебувають у стані безперервного руху й завдяки взаємній дифузії відбувається вирівнювання концентрацій у будь-якій точці розчину (рис.7.5). Самовільний процес переносу речовини, за якого встановлюється рівноважний розподіл концентрацій унаслідок безладного теплового руху молекул, атомів, іонів у газах, рідинах чи твердих тілах, називається **дифузією**. Дифузія відбувається самовільно й супроводжується зростанням ентропії системи.

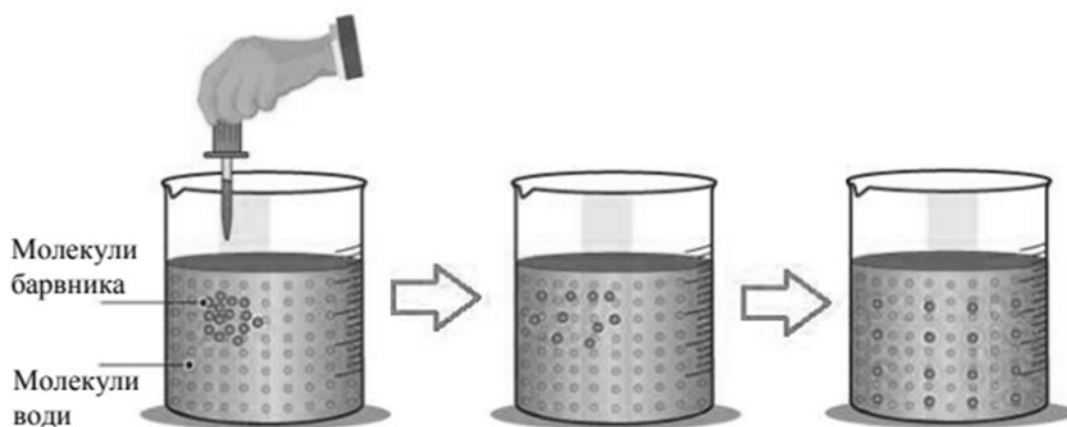


Рис. 7.5. Схема процесу дифузії

Дифузія також відбувається, якщо на межі розчину й чистого розчинника (або двох розчинів різної концентрації) розмістити мембрану – перегородку, яка проникна лише для одного компонента, зазвичай для розчинника, і непроникна для розчиненої речовини. У природі досить

часто зустрічаються розчини, які відділені від розчинника мембранами. Такі мембрани називаються **напівпроникними** (рис. 7.6).

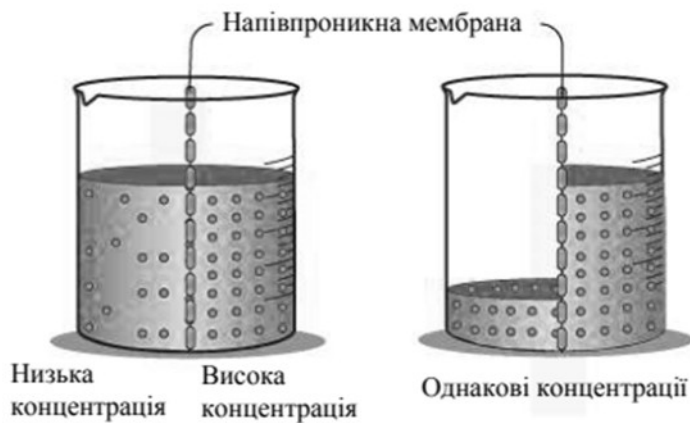


Рис. 7.6. Схема процесу осмосу

Оскільки мембрани непроникні для розчиненої речовини, вирівнювання концентрації в посудині може здійснюватися лише шляхом дифузії розчинника в розчин (або розчинника з розбавленого розчину в концентрований). *Однобічна самовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин або з розчину з низькою концентрацією до розчину з високою концентрацією називається осмосом, а тиск, який при цьому виникає, називається осмотичним тиском.* Осмос можна спостерігати у спеціальних приладах, які мають назву осмометрів (рис. 7.7).

Основна деталь осмометра – осмометрична комірочка, яка відділена від посудини із чистим розчинником напівпроникною мембраною, що пропускає лише молекули розчинника. Комірочку з концентрованим розчином занурюють у посудину з розчинником. Через деякий час відмічають значне підвищення рівня рідини у трубці. Тиск, який потрібно прикласти, щоб рівні рідин в осмометричній комірці та посудині вирівнялися, дорівнюватиме осмотичному тиску розчину.

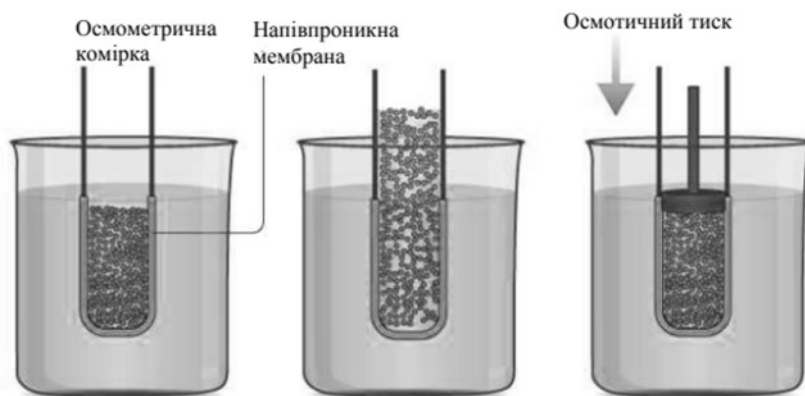


Рис. 7.7. Схема осмометра

Осмотичний тиск  $P_{осм}$  розбавлених розчинів підпорядковується газовим законам. Вант Гоффом був запропонований об'єднаний закон для осмотичного тиску в розчинах (подібно об'єднаному газовому закону МенделєєваКлапейрона):

$$P_{осм} = C_M \cdot R \cdot T \cdot 1000,$$

де  $C_M$  – молярна концентрація, моль/л;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура.

*Осмотичний тиск розбавлених розчинів неелектролітів прямо пропорційний молярній концентрації і абсолютній температурі.*

Із рівняння Вант-Гоффа можна зробити висновок, що осмотичний тиск розбавленого розчину дорівнює тому тиску, який чинила б розчинена речовина, перебуваючи в газоподібному стані й займаючи той самий об'єм, що і розчин. Знаючи осмотичний тиск розчиненої речовини, можна розрахувати її молярну масу.

Для поширення колігативних законів на концентровані розчини неелектролітів і розбавлені розчини електролітів Вант-Гофф запропонував ввести поправочний коефіцієнт  $i$  – *ізотонічний коефіцієнт*, який показує міру відхилення реальних розчинів від ідеальних і визначається як співвідношення дослідних і теоретичних значень:

$$i = \frac{P_{досл}}{P_{теор}}$$

Тоді рівняння для електролітів матиме вигляд:

$$P_{осм} = iCRT.$$

З врахуванням ізотонічного коефіцієнта рівняння закону Рауля для розбавлених розчинів набудуватимуть такого вигляду:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_E \frac{m_{\text{р.реч.}} \cdot 1000}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{р-ка}}},$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_K \frac{m_{\text{р.реч.}} \cdot 1000}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{р-ка}}}.$$

Ізотонічний коефіцієнт для неелектролітів, розчинених у воді, дорівнює одиниці, а для електролітів він більший за одиницю. Значення його зростає у міру розчинення електроліту. Для розчинів, у яких відбувається асоціація молекул розчиненої речовини, ізотонічний коефіцієнт менший за одиницю.

#### **7.4. Властивості розчинів електролітів. Електролітична дисоціація**

Закони Вант-Гоффа і Рауля виведені для ідеальних розчинів, у яких не проявляється хімічна взаємодія між компонентами розчину й не відбувається дисоціація або асоціація розчиненої речовини. Під час вивчення розчинів кислот, лугів і солей, розчини яких проводять електричний струм, виявилось, що ці розчини показують більш високі значення осмотичного тиску, зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння. Причину відхилення від законів Вант-Гоффа та Рауля в розчинах електролітів пояснив шведський фізикохімік Арреніус (1887) у теорії електролітичної дисоціації. Він установив зв'язок між здатністю розчинів електролітів проводити електричний струм і відхиленням їх властивостей від законів Рауля та Вант-Гоффа.

*Електролітами називаються речовини, розчини й розплави яких проводять електричний струм. У зв'язку із цим для електролітів Вант-Гофф увів у рівняння ізотонічний коефіцієнт ( $i$ ), який показує, у скільки разів осмотичний тиск розчину, зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння, визначені експериментально, більші за розрахункові, тобто:*

$$i = \rho_{\text{осм. практ}} / \rho_{\text{осм. теор}} = \Delta T_{\text{зам. практ}} / \Delta T_{\text{зам теор}} = \Delta T_{\text{кип. практ}} / \Delta T_{\text{кип. теор}}.$$

Оскільки електричний струм можуть переносити лише заряджені частинки – позитивні (катіони) або негативні (аніони), то в розчинах електролітів перебувають іони, утворені внаслідок дисоціації молекул відповідного електроліту. *Електролітичною дисоціацією називається процес розщеплення молекул електроліту на іони під впливом молекул полярного розчинника.*

Механізм електролітичної дисоціації спрощено можна уявити так. Кожний з іонів, що перебувають на поверхні кристала електроліту, створює навколо себе електростатичне поле.

Полярні молекули розчинника, потрапляючи у сферу дії цього поля, орієнтуються, утворюючи навколо кожного іона сольватну оболонку (рис.7.8).

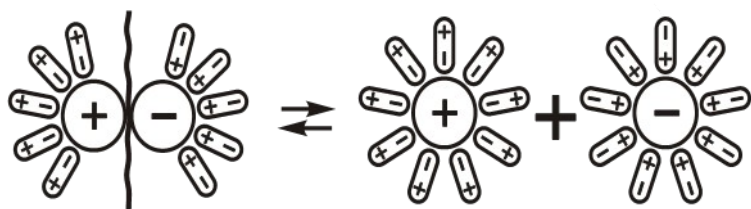


Рис. 7.8. Схема дисоціації молекул електроліту з іонним зв'язком під впливом полярних молекул розчинника

Між полярними молекулами води та іонами молекул речовини виникає диполь-іонний зв'язок, унаслідок чого зв'язок між іонами в речовині послаблюється і під впливом теплового руху молекул розчинника спостерігається відрив сольватованих іонів один від одного, тобто відбувається розчинення з дисоціацією. Дисоціації підлягають також молекули з полярними ковалентними зв'язками, наприклад дисоціація кислот та лугів.

На дисоціацію впливає не тільки величина діелектричної проникності середовища. Велике значення має хімічна взаємодія між молекулами розчиненої речовини й розчинника (сольватація), що супроводжується виділенням чи поглинанням теплоти сольватації. Тому однаково дисоційовані у воді солі по-різному поведуться в різних розчинниках, хоча їх діелектрична проникність була однаковою.

Унаслідок дисоціації утворюються, власне, не іони, а комплекси іонів із молекулами розчинника (гідрати іонів). Наприклад, іон гідрогену завжди в розчині з'єднується з однією молекулою води, утворюючи іон

гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Проте в рівняннях реакцій дисоціації для спрощення пишуть здебільшого формули простих іонів, наприклад у вигляді  $\text{H}^+$ .

Основні положення теорії Арреніуса полягають у такому:

– у будь-яких розчинниках із досить високою діелектричною сталою електроліти самочинно дисоціюють з утворенням протилежно заряджених іонів;

– у розчині встановлюється динамічна рівновага між іонами й недисоційованими молекулами, тобто процес дисоціації є оборотним.

Кількісно рівноважний стан визначається *ступенем дисоціації електроліту  $\alpha$* , який дорівнює відношенню числа молекул, що розщепились у розчині на іони, до загального числа молекул у розчині:

$$\alpha = \frac{\text{число продисоційованих молекул}}{\text{загальне число молекул}} .$$

Ступінь дисоціації виражається дробовим числом або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0 ... 100 %). Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини й розчинника, у якому розчинено електроліт, від температури та концентрації розчину.

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяють на *сильні* та *слабкі*. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 *n* водному розчині перевищує 30%, слабкими – ступінь дисоціації яких у 0,1 *n* водному розчині менший за 3%. Проміжне положення ( $3\% < \alpha < 30\%$ ) займають середні електроліти, які за своїми властивостями наближаються до слабких ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). До сильних електролітів належать майже всі розчинні солі, луги, деякі кислоти ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тощо), до слабких – більшість основ, амфотерні гідроксиди, деякі кислоти ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  тощо).

Із розбавлянням розчинів електролітів ступінь їх дисоціації зростає (табл. 7.1). З таблиці видно, що в разі розбавлення слабого електроліту ступінь дисоціації  $\alpha$  збільшується.

Розчини сильних електролітів із концентрацією меншою ніж 0,001 *n*, майже повністю дисоціюють на іони, тобто  $\alpha$  практично стає таким, що дорівнює 1.

Для розчинів електролітів величина осмотичного тиску, зниження температури замерзання й інших властивостей визначаються сумарною

концентрацією частинок – іонів та недисоційованих молекул. С.Арреніус показав, що ступінь дисоціації електроліту можна зв'язати з ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа  $i$ .

Якщо до дисоціації у розчині перебувало  $N$  молекул електроліту та ступінь дисоціації його дорівнює  $\alpha$ , то число дисоційованих молекул дорівнює  $\alpha N$ , а число недисоційованих молекул буде:  $N - N\alpha = N(1 - \alpha)$ . Кожна молекула розпадається на  $n$  іонів, виходячи із цього, загальне число іонів буде:  $\alpha Nn$ . Число всіх частинок (молекул і іонів) буде:

$$\alpha Nn + N(1 - \alpha) = N [1 + \alpha(n - 1)].$$

Таблиця 7.1

**Вплив розведення на ступінь дисоціації та константу дисоціації ацетатної кислоти**

Розведення, л/моль-екв.	Ступінь дисоціації ( $\alpha$ )	Константа дисоціації ( $K_{дис.}$ )
13,57	0,0157	$1,845 \cdot 10^{-5}$
$13,57 \cdot 4$	0,0319	$1,849 \cdot 10^{-5}$
$13,57 \cdot 4^2$	0,0614	$1,851 \cdot 10^{-5}$
$13,57 \cdot 4^3$	0,1190	$1,850 \cdot 10^{-5}$
$13,57 \cdot 4^4$	0,2236	$1,850 \cdot 10^{-5}$

Осмотичний тиск пропорційний числу частинок, отже, осмотичний тиск, що спостерігається,  $p_{досл}$  пропорційний до  $N [1 + \alpha (n-1)]$ . Розрахований осмотичний тиск  $p_{роз}$  пропорційний до  $N$ . Тоді:

$$i = \frac{p_{досл}}{p_{роз}} = \frac{N [1 + \alpha (n-1)]}{N} = 1 + \alpha (n-1).$$

Виходячи із цього, у загальному випадку для електроліту, що розпадається за електролітичної дисоціації на  $n$  іонів, ступінь дисоціації дорівнює:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Ступінь дисоціації  $\alpha$  може набувати різних значень, він збільшується із зменшенням концентрації і дорівнює одиниці в нескінченно розведеному розчині ( $C \rightarrow 0$ ). Цим пояснюється характерна зміна  $i$ , що спостерігається під час розведення розчинів електролітів, які дисоціюють неповністю (ацетатна кислота), а саме: коефіцієнт  $i$  зростає з розведенням розчину й у нескінченно розведеному розчині набуває граничного цілочислового значення. Наприклад, для бінарного електроліту NaCl ізотонічний коефіцієнт у нескінченно розведеному розчині дорівнюватиме 2, за таких самих умов для електроліту CaCl<sub>2</sub> ізотонічний коефіцієнт становить 3.

### 7.5. Рівновага в розчинах слабких електролітів

Розподіл електролітів на слабкі й сильні умовний, але цілком правомірний, тому що відповідає визначеному характеру поведінки електроліту. *Слабкими називаються електроліти, у яких у розчині дисоційована тільки частина молекул.*

Оскільки електролітична дисоціація являє собою оборотний процес, то вона підкоряється закону діючих мас. Константу рівноваги в процесах дисоціації називають *константою дисоціації*.

Для розчинів слабких електролітів Оствальд установив взаємозв'язок між константою дисоціації, ступенем дисоціації і молярною концентрацією.

Розглянемо таку залежність на прикладі дисоціації ацетатної кислоти:



Константа рівноваги цього процесу дорівнює:

$$K_{\text{д}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}],$$

де  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  – концентрації аніонів, катіонів і кислоти відповідно.

Якщо загальна концентрація електроліту  $C$ , а ступінь дисоціації  $\alpha$ , то число катіонів і аніонів дорівнює:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha \cdot C;$$

а непродисоційованих молекул в електроліті буде:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C - \alpha \cdot C = C \cdot (1 - \alpha).$$

Підставивши відповідні значення в рівняння, визначимо константу дисоціації:

$$K_o = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

Враховуючи, що величиною, оберненою до концентрації, є розведення  $V = \frac{1}{C}$ , одержимо:

$$K_o = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}.$$

Наведені формули є математичним вираженням закону розведення Оствальда (для бінарного електроліту), відповідно до якого константа електролітичної дисоціації за сталої температури не залежить від концентрації (розведення) розчину. Оскільки ступінь дисоціації у слабких електролітів малий, то цією величиною можна знехтувати в знаменнику як доданком. Тоді з рівняння одержимо:

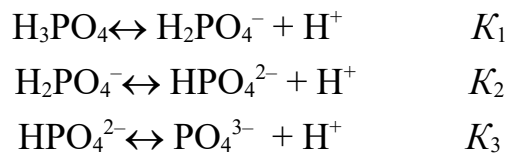
$$K_o = \alpha^2 / V \quad \text{або} \quad K_o = C \cdot \alpha^2$$

і знайдемо ступінь дисоціації:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}; \quad \text{оскільки: } C = 1/V, \text{ то } \alpha = \sqrt{KV}.$$

Виходячи з рівняння, **закон розведення Оствальда** формулюється таким чином: *ступінь дисоціації слабких бінарних електролітів обернено пропорційний кореню квадратному з їх концентрацій або прямо пропорційний кореню квадратному з розведення*. Закон розведення успішно застосується до слабких електролітів, про що свідчить сталість константи дисоціації у широкому інтервалі розведень.

Багатоосновним кислотам властивий ступінчастий характер дисоціації, і кожний зі ступенів дисоціації характеризується своєю константою дисоціації. Наприклад,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  дисоціює за рівняннями:



Значення констант змінюються в ряді  $K_1 > K_2 > K_3$ . Це положення пояснюється тим, що відщеплення другого й третього іонів гідрогену потребує витрати більшої енергії. З підвищенням температури константа дисоціації слабких електролітів зростає у зв'язку з тим, що дисоціація багатьох слабких електролітів є процесом ендотермічним.

Константа дисоціації є критерієм сили електролітів. Якщо  $K > 10^{-2}$ , електроліти вважаються сильними. Для електролітів середньої сили ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та ін.) константа дисоціації  $K = 10^{-2} \dots 10^{-4}$ . Константи дисоціації слабких електролітів ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) змінюються в межах  $10^{-5} \dots 10^{-9}$ . Електроліти, для яких  $K < 10^{-9}$ , називаються дуже слабкими.

## 7.6. Розчини сильних електролітів

До сильних належать *такі електроліти, усі молекули яких повністю дисоційовані на іони не тільки в розведених, але й у концентрованих розчинах.*

Згідно із численними дослідними даними в розчинах сильних електролітів практично відсутні недисоційовані молекули. Тому можна було б очікувати, що ізотонічний коефіцієнт для електроліту  $\text{NaCl}$  повинен дорівнювати 2 за будь-якої концентрації розчину, для електроліту  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 3 і т.д. Однак досліди показали, що в розчинах сильних електролітів коефіцієнт  $i$  залежить від концентрації розчину, збільшуючись із зменшенням останньої.

Зменшення ізотонічного коефіцієнта  $i$  із зростанням концентрації для сильних електролітів пояснюється впливом на термодинамічні властивості розчину електростатичної та міжмолекулярної взаємодій між іонами та іонами і молекулами. Результат цієї взаємодії формально можна розглядати як зміну «умовного» ступеня дисоціації сильного електроліту ( $\alpha$ ), а отже, і величини  $i$ .

Відхилення від закону діючих мас, якими зумовлена зміна константи дисоціації в разі розведення, можуть бути компенсовані застосуван-

ням таких значень ефективних концентрацій, з підстановкою яких у вираз константи дисоціації можна використовувати закон діючих мас до розчинів сильних електролітів. *Ефективна концентрація, відповідно до якої іони поведуть себе в розчині, називається активністю.* Поняття *активність і коефіцієнт активності* ввів **Д. Льюїс (1916)** для врахування електростатичної взаємодії у розчинах сильних електролітів. Співвідношення між активністю  $a$  й концентрацією  $C$  характеризується рівнянням:

$$a = \gamma C,$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт активності.

Коефіцієнт активності можна розглядати як множник, введення якого в рівняння для ідеальних розчинів дає змогу застосовувати цей вираз для кількісної оцінки рівноваги в реальних розчинах. Коефіцієнти активності експериментально визначаються за вимірами осмотичного тиску, температури замерзання, пружності пари, електрорушійної сили тощо.

Оскільки з досліду визначити активність і коефіцієнт активності окремих видів іонів неможливо, ввели поняття середньої активності та середнього коефіцієнта активності. Для бінарних електролітів середня активність дорівнює:

$$a = \sqrt{a_+ a_-},$$

а рівняння для середнього коефіцієнта активності для бінарного електроліту визначається:

$$\gamma = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-},$$

де  $a_+$  і  $a_-$ ,  $\gamma_+$  і  $\gamma_-$  – активність і коефіцієнт активності катіона й аніона відповідно.

У разі нескінченно великого розбавлення розчини наближаються за властивостями до ідеальних, сили взаємодії між частинками розчиненої речовини стають дуже малими й активність збігається з концентрацією, а коефіцієнт активності дорівнює одиниці:

$$(a \rightarrow C)_{c \rightarrow 0}; (\gamma \rightarrow 1)_{c \rightarrow 0}.$$

Властивості розчину цього електроліту в суміші електролітів залежать від концентрації всіх іонів, що перебувають у розчині.

Для врахування сумарної взаємодії всіх речовин у розчині на коефіцієнт активності Льюїса і Рендал увели поняття *іонної сили розчину*, яка дорівнює половині суми добутків концентрацій  $C_i$  (кмоль-екв/м<sup>3</sup>) усіх іонів на квадрат їхнього заряду  $n_i$ .

Якщо замість концентрації використовувати іонну силу розчину  $I$ , то характеристика термодинамічних властивостей спрощується:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i n_i^2.$$

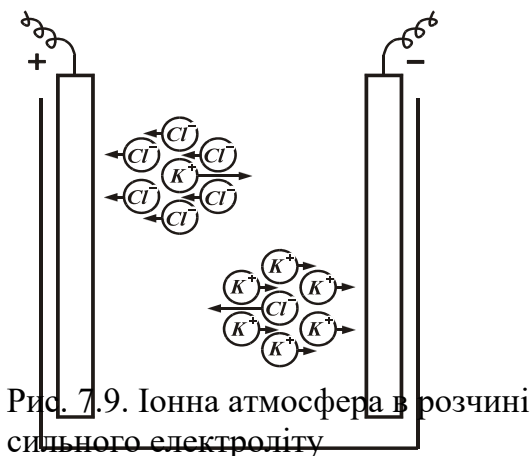
Іонна сила розчину пов'язана з коефіцієнтом активності рівнянням:

$$\ln \gamma = A\sqrt{I},$$

де  $A$  – константа, величина якої визначається температурою, зарядом іонів та діелектричною проникністю середовища.

Це рівняння виражає **правило іонної сили**: *коефіцієнти активності будь-яких електролітів у розчинах з однаковою іонною силою однакові* (справедливо для розведених розчинів,  $I \approx 0,02 \dots 0,05$ ).

У розчині сильного електроліту картина взаємодії між частинками, у тому числі між електричними полями іонів надзвичайно складна. Тому розрахунки властивостей розчину можна зробити, лише вводячи ряд спрощень. Зокрема, у теорії розчинів сильних електролітів, розвинутій **Дебаєм і Гюккелем (1923)**, виходять із того, що взаємодія кожного іона із сусідніми заміняється взаємодією одного (центрального) іона з навколишніми іонами іншого знака (протиіонами) (рис.7.9).



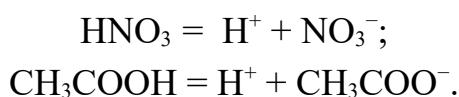
Унаслідок такої взаємодії у розчині

реальна кількість частинок, які обумовлюють осмотичний тиск, зниження температури замерзання, підвищення температури кипіння та інші властивості розчинів, буде меншою, а отже, всі властивості проявлятимуться слабкіше. Скупчення біля центрального іона іонів протилежного знака, зумовлене електростатичними силами притягання, призводить до утворення так званої *іонної атмосфери*.

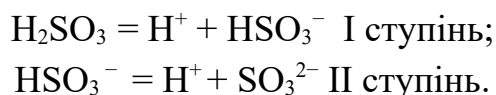
### 7.7. Класифікація неорганічних сполук з погляду електролітичної дисоціації

*Кислоти* – це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони гідрогену й аніони кислотного залишку.

Наприклад:



Багатоосновні слабкі й середні кислоти дисоціюють ступінчасто:



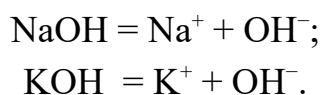
Сильні багатоосновні кислоти дисоціюють повністю:



Загальні властивості кислот (кислий смак, дія на індикатори, взаємодія з основами й основними оксидами та ін.) обумовлені катіонами гідрогену. Концентрація іонів гідрогену є кількісною мірою кислотності середовища.

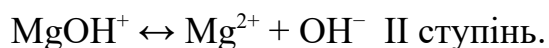
*Гідроксиди (Основи)* – це електроліти, які під час дисоціації утворюють аніони гідроксиду  $\text{OH}^-$  та катіони металу.

Наприклад:



Багатоосновні гідроксиди дисоціюють ступінчасто:





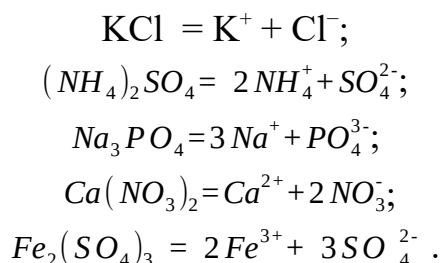
Сильні гідроксиди дисоціюють повністю:



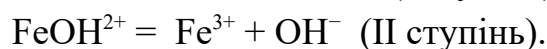
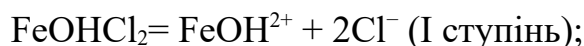
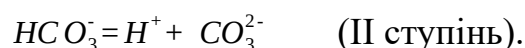
Загальні властивості основ (взаємодія з кислотами та кислотними оксидами та ін.) обумовлені іонами гідроксиду. Концентрація іонів гідроксиду є кількісною мірою лужності середовища.

*Солі* – це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони металів (або катіон амонію  $\text{NH}_4^+$ ) та аніони кислотних залишків.

Середні розчинні у воді солі (сильні електроліти) практично повністю дисоціюють на іони за одним ступенем:



Кислі й основні солі дисоціюють *ступінчасто*:



Саме тому в розчинах кислотних солей, крім катіонів металів, можуть міститися іони гідрогену  $\text{H}^+$ , а в розчинах основних солей, крім аніонів, кислотних залишків іони гідроксиду  $\text{OH}^-$ .

Кислі й основні солі є сильними електролітами лише за першим ступенем дисоціації.

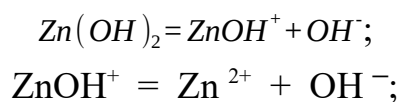
Крім кислот, гідроксидів і солей існують *амфотерними* електроліти, здатні дисоціювати з утворенням катіонів гідрогену і аніонів гідроксиду.

До них належать амфотерні гідроксиди:  $Zn(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Sn(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ , інші. Це слабкі електроліти, які залежно від умов виявляють властивості як слабких кислот (у лужному середовищі), так і слабких основ (у кислому середовищі).

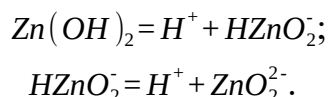
В амфотерних гідроксидах зв'язки в молекулі рівноцінні і їх розчини одночасно містять іони гідрогену й іони гідроксиду, тобто дисоціація йде і за кислотним, і за основним типом. Саме тому вони реагують і з кислотами, і з основами.

Наприклад, процес дисоціації амфотерного цинк гідроксиду можна подати такими рівняннями дисоціації:

а) за типом основ:



б) за типом кислот:



## 7.8. Реакції в розчинах електролітів

Для повного розуміння особливостей перебігу реакцій між електролітами треба вміти складати (записувати) іонно-молекулярні рівняння цих реакцій. Для складання йонно-молекулярних рівнянь треба знати: сильні кислоти, сильні основи, солі, які розчиняються і які практично не розчиняються.

Під час складання іонних рівнянь реакцій слід керуватися тим, що:

1) речовини малодисоційовані ( $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ ), малорозчинні – ті, що випадають в осад ( $BaSO_4$ ,  $AgCl$ ) і газоподібні ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ) записуються в молекулярній формі;

2) сума електричних зарядів у лівій частині рівняння має дорівнювати сумі електричних зарядів у правій частині.

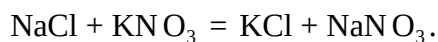
Реакції в розчинах електролітів відбуваються до кінця (тобто є практично необоротними), якщо внаслідок реакції утворюються:

малодисоційована сполука;

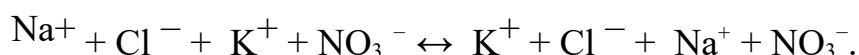
малорозчинна речовина (осад);

газоподібна речовина.

Якщо в продуктах реакції не утворюється хоча б одна із зазначених сполук: малодисоційована, малорозчинна або газоподібна, реакції оборотні й не відбуваються до кінця. У такому випадку в розчині існує суміш іонів, які між собою не взаємодіють. Наприклад:



Напишемо дисоціацію всіх молекул сильних електролітів:



У цій реакції в правій і лівій частинах рівняння – однакові іони, між якими відсутня взаємодія. Наведене рівняння має формальний характер і реакція не має практичного змісту.

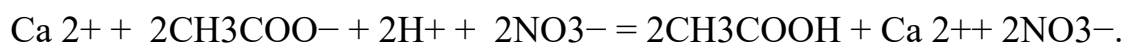
Розглянемо приклади реакцій, що відбуваються між розчинами електролітів необоротно.

*1. Утворення малодисоційованої сполуки.*

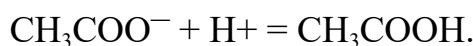
Приклад 1:



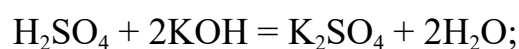
Напишемо дисоціацію всіх сильних електролітів:



Після скорочення однакових іонів у правій і лівій частинах отримаємо утворення малодисоційованої сполуки  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

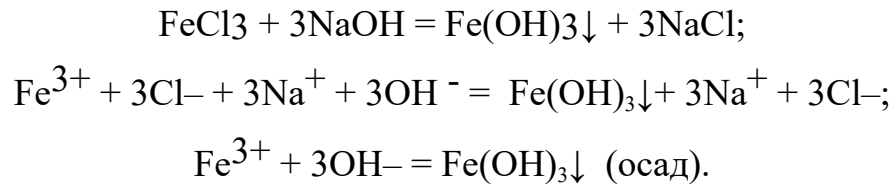


Приклад 2:

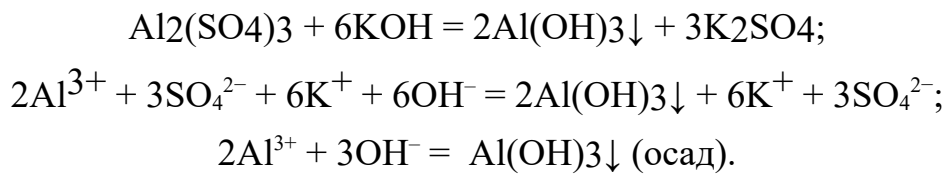


*II. Утворення малорозчинної сполуки.*

Приклад 1:

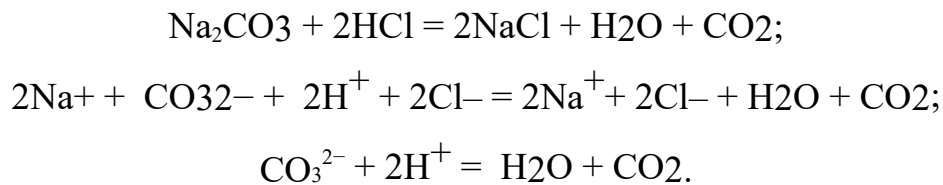


Приклад 2:



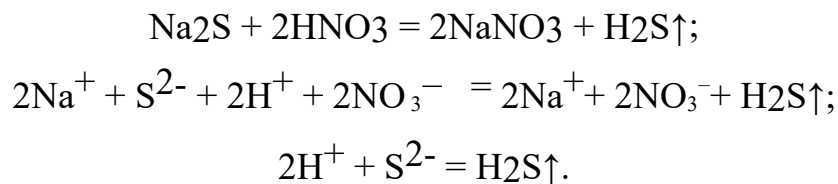
*III. Утворення газоподібної сполуки.*

Приклад 1:



Карбон (IV) оксид – малодисоційована сполука, виділяється у вигляді газу. В іонному рівнянні реакції його записують у молекулярній формі. Хлоридна кислота, натрій хлорид і натрій карбонат – сильні електроліти. Вони існують у розчині у вигляді іонів.

Приклад 2:



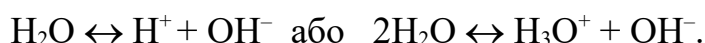
Натрій сульфід, нітратна кислота та натрій нітрат – сильні електроліти, що існують у розчині у вигляді іонів,  $\text{H}_2\text{S}$  – газоподібна сполука записується в молекулярному виді.

Користуючись поняттями «ступінь дисоціації», «константа дисоціації», «активність», «коефіцієнт активності», можна розраховувати концентрацію іонів та їх активності в розчинах, передбачити напрямок і повноту проходження реакції обміну.

### 7.9. Електролітична дисоціація води. Водневий показник

Незважаючи на те що вода найчастіше розглядається як речовина, яка не розпадається на іони, вивчення очищеної від сторонніх домішок води показало, що вона має незначну електропровідність, яка підвищується з ростом температури. Так, за 273 К питома електропровідність води становить  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , а за 289 К вона дорівнює  $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Наявність електропровідності можна пояснити тільки тим, що молекули води, хоча і в незначному ступені, але все ж таки розкладаються на іони, тобто  $\text{H}_2\text{O}$  є слабким електролітом. Виходячи із цього, можна записати процес дисоціації води:



Слід зауважити, що у воді завжди утворюються іони  $\text{H}_3\text{O}^+$ , але для спрощення користуються іонами  $\text{H}^+$ , оскільки на висновках це не позначається. Рівновага процесу дисоціації води характеризується константою дисоціації, яка в загальному випадку визначається через активності ( $a$ ):

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Оскільки за кімнатної температури на іони розпадається лише одна з приблизно  $10^8$  молекул води, для розбавлених розчинів і для чистої води активності можуть бути замінені концентраціями  $C$ :

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Концентрацію молекул  $\text{H}_2\text{O}$  можна розрахувати, розділивши масу 1 л води на її мольну масу:

$$1000/18 = 55,5 \text{ моль/л.}$$

Концентрація іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  дуже мала і за температури  $25^\circ\text{C}$  дорівнює  $10^{-7}$  моль/л. Підставивши значення всіх концентрацій у рівняння для визначення константи дисоціації води, отримаємо:

$$K = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} / C_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} / 55,5 = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Із наведеного рівняння знайдемо добуток  $C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$ , який позначимо  $K_W$ :

$$K_W = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K / 55,5 = 1,8 \cdot 10^{-16} / 55,5 = 10^{-14}.$$

Величину  $K_W$  називають *іонним добутком води*.

Для розрахунків, пов'язаних із водними розчинами концентрованих електролітів, слід використовувати не концентрації, а активності іонів, тобто *іонний добуток води* запишемо:

$$K_W = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

Константа  $K_W$  залежить від температури. Залежність іонного добутку води й концентрацій іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  від температури наведена нижче (табл. 7.2).

Таблиця 7.2

**Залежність іонного добутку води від температури**

$T, \text{K}$	273	293	298	323	353	373
$K_W, 10^{-14}$	0,11	0,68	1,11	5,55	25,1	55,0
$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}, 10^{-7}$	0,34	0,78	1,05	2,44	5,02	7,4

Оскільки, відповідно до рівняння дисоціації, концентрації іонів  $H^+$  і  $OH^-$  у чистій воді однакові, їх можна визначити, знаючи, що іонний добуток води за температури 298 К дорівнює  $10^{-14}$ , тобто:

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ моль / л.}$$

Розчини, для яких значення концентрацій іонів  $H^+$  і  $OH^-$  збігаються, називаються *нейтральними*.

Зв'язок між концентраціями іонів  $H^+$  і  $OH^-$  у водних розчинах за сталої температури використовується для характеристики кислотності й лужності різних середовищ. Достатньо вказати вміст будь-якого з них, щоб визначити концентрацію іншого, користуючись сталим значенням іонного добутку води ( $10^{-14}$ ). Якщо у воду додати кислоти, концентрація іонів  $H^+$  різко зросте, рівновага процесу зміститься вліво і концентрація іонів  $OH^-$  у розчині зменшиться. Присутність у розчині іонів  $H^+$  визначає їх *кислотні* властивості. При цьому величина іонного добутку води залишиться незмінною, оскільки константа  $K_W$  не залежить від концентрації іонів  $H^+$  і  $OH^-$  в розчині. Наприклад, якщо концентрація іонів  $H^+$  в розчині становить  $10^{-3}$  моль/л, то концентрація іонів  $OH^-$  дорівнює:

$$C_{OH^-} = K_W / C_{H^+} = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

*Лужні* властивості розчинів визначаються присутністю в них іонів  $OH^-$ . У таких середовищах концентрація іонів  $OH^-$  більша за значення  $10^{-7}$  моль/л.

Таким чином, відповідно до теорії електролітичної дисоціації іони  $H^+$  є носіями кислотних властивостей, а іони  $OH^-$  – носіями основних властивостей. Тому розчин буде:

нейтральним, якщо  $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7};$

кислим, якщо  $a_{H^+} > a_{OH^-};$

лужним, якщо  $a_{H^+} < a_{OH^-}.$

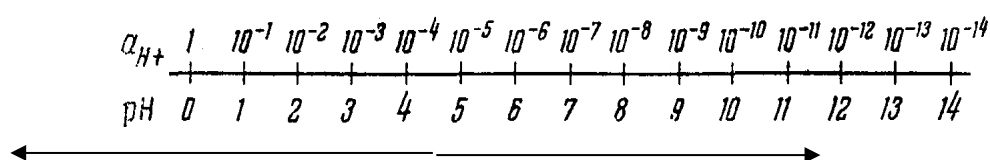
Для характеристики кислотності (лужності) середовища введений спеціальний параметр – водневий показник або рН.

*Водневим показником, або рН, називається взятий із зворотним знаком десятковий логарифм від активності іонів гідрогену в розчині:*

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}.$$

Водневий показник визначає характер реакції розчину. Наприклад, за температури 295К реакція розчину нейтральна, тобто  $\text{pH} = 7$  ( $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$  моль/л). З  $\text{pH} < 7$  ( $a_{\text{H}^+} > 10^{-7}$  моль/л) реакція розчину кисла, з  $\text{pH} > 7$  ( $a_{\text{H}^+} < 10^{-7}$  моль/л) реакція розчину лужна.

**Кислотні середовища | Лужні середовища**



**Підвищення кислотності | Збільшення лужності**

Значення рН 7 відповідає нейтральному розчину лише за температури 295 К (22 °С). Із зміною температури міняються  $K_w$  і концентрація іонів  $\text{H}^+$  у нейтральному розчині. Так, за 353 К  $K_w = 25,1 \cdot 10^{-14}$  і в нейтральному розчині активність іонів гідрогену буде  $a_{\text{H}^+} = 5,02 \cdot 10^{-7}$  моль/л і  $\text{pH} = -\lg 5,02 \cdot 10^{-7} = 6,3$ .

Значення рН розчинів експериментально можна визначити, використовуючи кислотно-основні індикатори – речовини, що змінюють забарвлення залежно від рН середовища (табл. 7.3).

Водневий показник має важливе значення для розуміння більшості процесів, що протікають у рідкій фазі, оскільки іони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  безпосередньо беруть участь у багатьох процесах. Крім того, ці іони є гомогенними каталізаторами багатьох реакцій. Величина рН може слугувати критерієм сили кислоти або основи. У ряді кислот більш сильною буде та, у якої за однакової молярної концентрації активність іонів  $\text{H}^+$  буде вищою ( $\text{pH} < 7$ ).

Таблиця 7.3

**Залежність забарвлення деяких кислотно-основних індикаторів  
від рН середовища**

Індикатор	Середовище, забарвлення		
	кисле	нейтральне	лужне
Метилловий оранжевий	червоний (рН > 3,1)	помаранчевий (3,1 < рН < 4,4)	жовтий (рН > 4,4)
Метилловий червоний	червоний (рН > 4,2)	помаранчевий (4,2 < рН < 6,3)	жовтий (рН > 6,3)
Фенолфталеїн	безбарвний (рН > 8,0)	блідо-малиновий (8,0 < рН < 9,8)	малиновий (рН > 9,8)
Лакмус	червоний (рН > 5,0)	фіолетовий (5,0 < рН < 8,0)	синій (рН > 8,0)

**Запитання для самоконтролю**

1. Чому розчини електролітів не підкоряються законам Рауля й Вант-Гоффа?
2. Охарактеризувати основні положення теорії електролітичної дисоціації.
3. Скласти рівняння електролітичної дисоціації сполук:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і записати вирази констант дисоціації для них.
4. Константа дисоціації ацетатної кислоти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) дорівнює  $1,75 \cdot 10^{-5}$ . Обчислити ступінь її дисоціації, якщо концентрація в розчині становить 0,01 М.
5. Що показує ізотонічний коефіцієнт? Якими рівняннями пов'язані між собою ізотонічний коефіцієнт і ступінь дисоціації?
6. Як класифікуються неорганічні сполуки з погляду електролітичної дисоціації?
7. У чому полягають основні положення теорії розчинів для сильних електролітів? Яке співвідношення між активністю та концентрацією електролітів?
8. Які умови протікання реакцій необоротно (до кінця)? Навести приклади реакцій.
9. Що показує іонний добуток води?

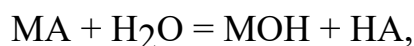
10. Що називається водневим показником? Яка концентрація іонів гідрогену, якщо  $\text{pH} = 5$ ?

## Тема 8. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

### 8.1. Поняття гідроліз, ступінь гідролізу

*Гідролізом солі називається хімічна взаємодія іонів солі з водою, яка призводить до утворення слабкого електроліту, що сприяє накопиченню іонів  $H^+$  або  $OH^-$ , а отже, до зміни реакції середовища розчину солі.*

Запишемо рівняння гідролізу солі в загальному вигляді:



де  $M^+$  – катіон;  $A^-$  – аніон; MOH – основа; HA – кислота.

Для більшості солей гідроліз – процес оборотний, тому гідролітична рівновага кількісно характеризується ступенем гідролізу та константою гідролізу.

*Ступінь гідролізу солі – це відношення числа гідролізованих молекул до загальної кількості молекул розчиненої речовини.*

Константу гідролізу солі виведемо таким чином. Із рівняння гідролізу запишемо константу гідролізу, якій відповідає константа рівноваги:

$$K_p = C_{MOH} \cdot C_{HA} / C_{MA} \cdot C_{H_2O}$$

або

$$K_p = [MOH] \cdot [HA] / [MA] \cdot [H_2O].$$

Концентрація води в розбавленому розчині практично величина стала. Запишемо добуток  $K_p[H_2O] = K_r$ ; одержимо:

$$K_r = [MOH] \cdot [HA] / [MA].$$

Величину  $K_r$  називають константою гідролізу. Її значення показує здатність солі до гідролізу. Чим більший  $K_r$ , тим більшим буде гідроліз солі.

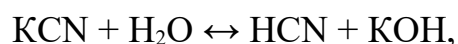
Значення константи гідролізу можна розрахувати за рівнянням:

$K_r = K_{H_2O} / K_{\text{кисл.}}$  (сіль слабкої кислоти і сильної основи);

$K_r = K_{H_2O} / K_{\text{осн.}}$  (сіль слабкої основи і сильної кислоти);

$K_r = K_{H_2O} / K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн}}$  (сіль слабкої кислоти і слабкої основи).

Ступінь гідролізу визначається природою солі, її концентрацією і температурою. Природа солі виявляється у величині константи гідролізу. Залежність від концентрації виражається в тому, що з розбавленням розчину ступінь гідролізу збільшується. Наприклад, розчин калій ціаніду. У ньому встановлюється рівновага, якій відповідає константа:



$$K_r = [\text{KOH}] \cdot [\text{HCN}] / [\text{KCN}].$$

Розбавимо розчин у 10 разів. У перший момент концентрації всіх речовин – KCN, HCN та KOH – зменшуються в 10 разів. Унаслідок цього чисельник правої частини рівняння константи гідролізу зменшиться в 100 разів, а знаменник – тільки в 10 разів. Але константа гідролізу, як всяка константа рівноваги, не залежить від концентрацій речовин. Тому рівновага в розчині порушиться. Щоб вона знову встановилася, чисельник дроби має зрости, а знаменник – зменшитися, тобто деяка кількість солі має додатково гідролізуватися. Унаслідок цього концентрації HCN і KOH зростуть, а концентрація KCN зменшиться. Отже, ступінь гідролізу солі збільшиться.

Вплив температури на ступінь гідролізу впливає з принципу Ле Шательє. Усі реакції нейтралізації відбуваються з виділенням теплоти, а гідроліз – з поглинанням теплоти. Оскільки вихід ендотермічних реакцій із підвищенням температури збільшується, то і ступінь гідролізу зростає з підвищенням температури.

Таким чином, для ослаблення гідролізу використовують концентровані розчини та низькі температури.

Гідролізу підлягають солі, утворені за участю слабких кислот або слабких основ. Солі, які є похідними сильних кислот і сильних основ, не гідролізують, оскільки їхні іони не зв'язують іони води ( $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ ) у слабкий електроліт, а отже, не змішують іонну рівновагу. Тому під час розчинення у воді таких солей, як KCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> тощо, реакція середовища залишається нейтральною (pH = 7).

Солі, до складу яких входять багатозарядні іони, гідролізують ступінчасто (за стадіями). При цьому гідроліз солі переважно відбувається за першим ступенем.

Залежно від природи солі розрізняють три типи гідролізу солей:

**за катіоном** – характерний для солей, утворених катіоном слабкої основи і аніоном сильної кислоти.

Наприклад:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  та інші;

**за аніоном** – характерний для солей, утворених катіоном сильної основи і аніоном слабкої кислоти.

Наприклад :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  та інші;

**за катіоном і аніоном** – характерний для солей, утворених катіоном слабкої основи і аніоном слабкої кислоти.

Наприклад:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  та інші.

## 8.2. Гідроліз солі за катіоном

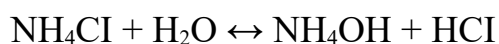
Гідроліз солі за катіоном відбувається внаслідок зв'язування катіоном солі іонів гідроксиду води в малодисоційований електроліт.

Сильна кислота, яка при цьому утворюється, не зв'язує іони  $\text{H}^+$ . Вона перебуває в розчині у вигляді іонів. Тому розчини солей, утворених катіоном слабкої основи й аніоном сильної кислоти, мають кислу реакцію середовища ( $\text{pH} < 7$ ).

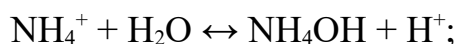
Продуктами гідролізу таких солей залежно від заряду катіона є:

– слабка основа (якщо сіль утворена однозарядним катіоном).

Наприклад:

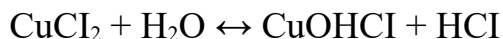


або в іонній формі:

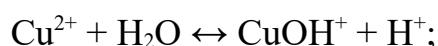


– основна сіль (якщо сіль утворена багатозарядним катіоном).

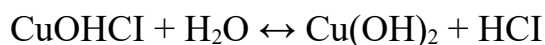
Гідроліз солей багатозарядних слабких основ відбувається ступінчасто з утворенням на проміжних стадіях основних солей. Наприклад, унаслідок гідролізу купрум(II) хлориду за першим ступенем утворюється купрум гідроксохлорид:



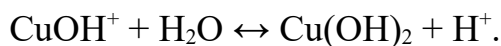
або в іонній формі:



за другим ступенем гідролізу утворюється купрум(II) гідроксид:



або в іонній формі:



За першим ступенем гідроліз відбувається значно більшою мірою, ніж за подальшими. Це зумовлено тим, що іон  $\text{CuOH}^+$ , який утворюється за першим ступенем, є слабкішою основою порівняно з  $\text{Cu(OH)}_2$ , що утворюється за другим ступенем. Крім того, іони гідрогену  $\text{H}^+$ , які з'являються в розчині, зумовлюють зміщення рівноваги гідролізу вліво і сильно перешкоджають його перебігу, тому гідроліз солей слабких багатозарядних основ практично визначається першим ступенем.

Чим більший заряд катіона металу солі та менший його радіус, тим міцніше він зв'язує іони гідроксиду води у слабкішу основу й тим більшою мірою відбувається гідроліз. Наприклад, солі феруму(II) ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Fe(NO}_3)_2$  тощо) гідролізують значно меншою мірою, ніж солі феруму(III) ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe(NO}_3)_3$  тощо).

Уповільненню гідролізу у випадку солей, утворених сильною кислотою, сприяє підкислення розчину.

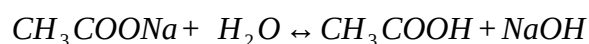
### 8.3. Гідроліз солі за аніоном

Гідроліз солі за аніоном відбувається внаслідок зв'язування аніоном солі іонів гідрогену  $H^+$  води в малодисоційований електроліт. Сильна основа, яка при цьому утворюється, не зв'язує іони гідроксиду  $OH^-$ . Тому розчини солей, утворених катіоном сильної основи й аніоном слабкої кислоти, мають лужну реакцію середовища ( $pH > 7$ ). Прикладами солей такого типу можуть бути розчинні солі слабких кислот, як-от ацетатна, фосфатна, сульфатна, карбонатна ( $CH_3COONa$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ).

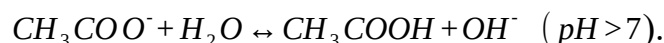
Продуктами гідролізу таких солей залежно від заряду аніона є:

– слабка кислота (якщо сіль утворена однозарядним аніоном).

Наприклад:



або в іонній формі:

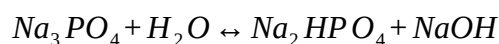


Реакція гідролізу є оборотною, що зумовлено наявністю слабких електролітів серед вихідних речовин ( $H_2O$ ) та продуктів реакції (слабка кислота). Рівновага гідролізу також сильно зміщена вліво, оскільки вода є значно слабкішим електролітом, ніж утворена внаслідок гідролізу слабка кислота. Гідроліз відбувається тим більшою мірою, чим слабкішою є кислота, що утворюється внаслідок перебігу цього процесу.

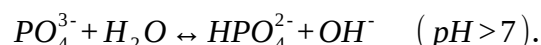
Унаслідок гідролізу солей слабких кислот зростає концентрація вільних іонів гідроксиду  $OH^-$ , що надають розчину лужної реакції;

– кисла сіль (якщо сіль утворена багатозарядним аніоном).

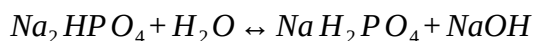
Солі багатоосновних слабких кислот гідролізують ступінчасто з утворенням кислих солей, наприклад:



або іонній формі:



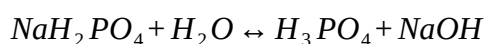
Іони гідроксиду  $\text{OH}^-$ , що накопичуються у розчині, пригнічують дисоціацію води, перешкоджаючи здійсненню другого ступеня гідролізу. Проте за підвищення температури й сильного розбавлення гідроліз частково відбувається за другим ступенем:



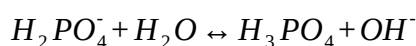
або в іонній формі:



Гідроліз за третім ступенем, який описується рівнянням:



або в іонній формі:



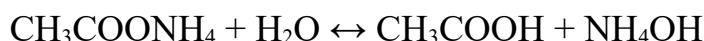
практично не відбувається, оскільки іон  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  зв'язує іони  $\text{H}^+$  води набагато слабкіше, ніж іон  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Як і в разі солей слабких основ, гідроліз за першим ступенем завжди відбувається більшою мірою, ніж наступні, оскільки аніон кислоти (наприклад,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) має більший негативний заряд, ніж її кислі аніони (наприклад  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), і тому міцніше зв'язує іони гідрогену води.

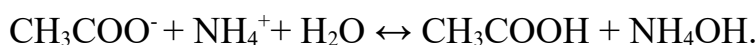
#### 8.4. Гідроліз солі за катіоном і аніоном

Гідроліз солі за катіоном і аніоном відбувається внаслідок зв'язування катіоном і аніоном солі кожного з іонів води ( $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ ) у малодисоційовані електроліти. Гідроліз солей, утворених катіоном слабкої основи й аніоном слабкої кислоти, наприклад  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  та ін., відбувається досить повно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються два слабкі електроліти.

Наприклад:

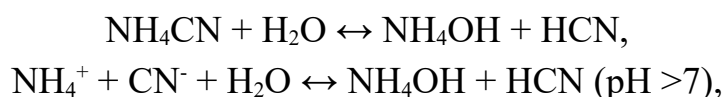


або в іонній формі:



Реакція розчинів таких солей визначається співвідношенням сили слабких електролітів, що утворюються. Вона може наближатися до нейтральної, якщо константи дисоціації слабкої кислоти та слабкої основи близькі між собою (наприклад, для амоній ацетату константи дисоціації речовин, що утворюються внаслідок реакції, практично однакові ( $K_{\text{дис. CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{\text{дис. NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ), то розчин  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  має  $\text{pH} \approx 7$ .

Під час гідролізу амоній ціаніду реакція середовища буде лужною:



оскільки константа дисоціації гідроксиду амонію ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ) значно перевищує константу дисоціації ціаногідрогенової кислоти ( $K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$ ). Навпаки, гідроліз амоній форміату спричинює слабе підкислення розчину:



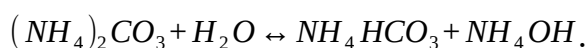
оскільки мурашина кислота дисоціює більшою мірою ( $K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ) порівняно з амоній гідроксидом.

Гідроліз солей, утворених багатозарядними катіоном або аніоном, відбувається *ступінчасто* (переважно за першим ступенем).

Продуктами гідролізу таких солей залежно від зарядів катіона і аніона є:

- основна сіль (якщо сіль утворена багатозарядним катіоном);
- кисла сіль (якщо сіль утворена багатозарядним аніоном).

Наприклад:



За кімнатної температури друга стадія гідролізу практично не відбувається. Однак під час нагрівання й додавання води може відбуватися друга і навіть частково третя стадії гідролізу, наприклад:

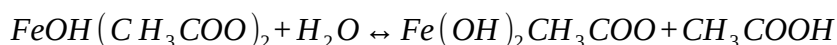
перша стадія:



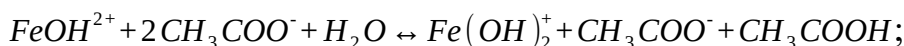
або в іонній формі:



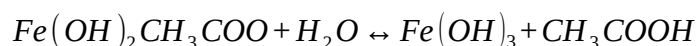
друга стадія:



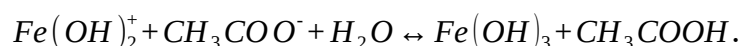
або в іонній формі:



третя стадія:



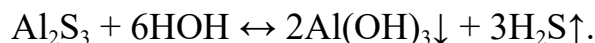
або в іонній формі:



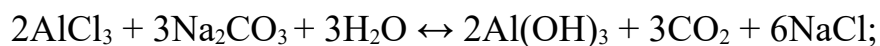
Розчин набуває слабкокислого середовища тому, що  $K_{\text{дис.}CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$  більша за  $K_{\text{дис.}Fe(OH)_3} = 1,35 \cdot 10^{-12}$ .

Багато солей цього типу гідролізують необоротно. Прикладом солей, які зазнають **повного гідролізу**, є солі слабких основ і дуже слабких, нестійких або летких кислот:  $Cr_2S_3$ ,  $Al_2S_3$ ,  $Fe_2(CO_3)_3$ ,  $Al_2(CO_3)_3$ ,  $CuSiO_3$ ,  $Ag_2SiO_3$ ,  $Fe_2(SO_3)_3$ ,  $SnCO_3$  та інші. Їх гідроліз супроводжується повним розкладанням солі з виділенням вільних кислот і гідроксидів.

Рівняння реакцій повного гідролізу солей записують лише в молекулярному вигляді:



Через повний гідроліз ці солі не можуть бути одержані з водних розчинів.



### Запитання для самоконтролю

1. Що називається гідролізом? Які солі підлягають гідролізу?
2. Написати рівняння гідролізу солей  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і визначити рН середовища.
3. Які значення рН середовища мають розчини солей  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ? Підтвердіть відповідь рівняннями гідролізу.
4. Які з наведених розчинів солей  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не підлягають гідролізу й пояснити чому?
5. Унаслідок гідролізу яких солей утворюються нерозчинні сполуки  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$ ? Напишіть рівняння реакцій.

## Тема 9. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

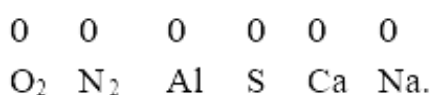
### 9.1. Основні поняття окисно-відновних процесів

Окисно-відновними реакціями називаються такі, що відбуваються зі зміною ступенів окиснення деяких атомів елементів. Це відбувається внаслідок перерозподілу електронів, тобто деякі атоми хімічних елементів віддають електрони, а деякі інші приймають їх. Ці два процеси тісно пов'язані між собою, відбуваються синхронно й підпорядковуються закону збереження речовини (загальна кількість електронів не змінюється). Передача електронів може відбуватися опосередковано (як у гальванічних елементах) або безпосередньо між молекулами та іонами, що взаємодіють.

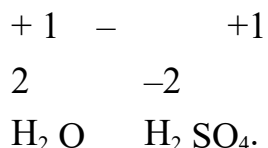
**Ступінь окиснення** – це формальний заряд атома, який визначається числом електронів, зміщених від атома або до атома цього елемента в сполуці.

Позитивний ступінь окиснення визначається числом електронів, що віддаються від атома, а негативний – що наближаються до атома внаслідок утворення хімічного зв'язку.

Потрібно запам'ятати випадки, коли елементи мають постійний ступінь окиснення. Ступінь окиснення елемента в простій сполуці та в елементарному стані дорівнює нулю, тобто:



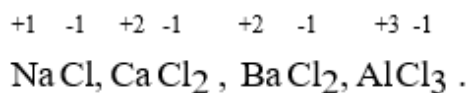
У молекулах складних речовин ступінь окиснення гідрогену (крім гідридів металів) дорівнює +1, а кисню –2:



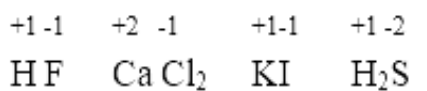
Ступені окиснення елементів пов'язані з такою властивістю, як електронегативність, тобто здатність атомів у сполуках притягувати до

себе електрони. Оскільки електрон має від'ємний заряд, елементи з високими значеннями електронегативності набувають від'ємні ступені окиснення, а елементи з низькими значеннями – позитивні.

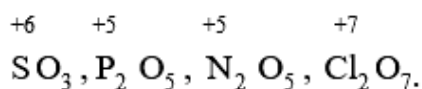
Ступінь окиснення елементів головних підгруп I, II і III груп періодичної системи в сполуках завжди позитивний і дорівнює номеру групи, тобто:



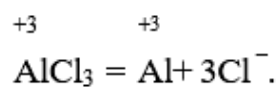
У сполуках із металами і воднем ступінь окиснення галогенів F, Cl, Br, I дорівнює -1, сульфору -2:



У сполуках з киснем максимальний позитивний ступінь окиснення сульфору, фосфору, нітрогену, хлору дорівнює номеру групи:



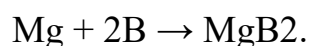
Ступінь окиснення металів у сполуках із сульфуром, галогенами та іншими неметалами відповідає заряду іона металу, а саме:



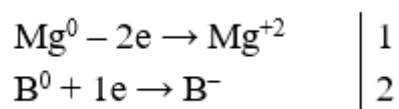
Слід мати на увазі, що, позначаючи ступінь окиснення, спочатку ставлять знак, а після нього – число. Заряд іона записують у зворотному порядку: спочатку ставлять число, а потім – знак. При цьому ступінь окиснення пишуть над символом елемента, а заряд іона – праворуч від нього. Більшість елементів може виявляти різний ступінь окиснення в сполуках. Для його визначення користуються правилом, згідно з яким сума ступенів окиснення в електронейтральних молекулах дорівнює нулю, а в складних іонах – заряду цих іонів.

Речовина, до складу якої входить окиснюваний елемент (тобто елемент, який втрачає електрони), називається *відновником*, а речовина, яка містить відновлюваний елемент (тобто елемент, який приєднує електрони), – *окисником*.

У найпростішому випадку зміна ступенів окиснення відбувається через те, що речовини переходять із стану простої речовини у складову частину сполуки і навпаки. Наприклад:



У простих речовинах усі атоми мають ступінь окиснення 0. У складі сполуки  $\text{MgB}_2$  бор, як більш електронегативний елемент, набуває негативний ступінь окиснення, а магній – позитивний. Тобто магній віддає свої електрони, а бор приймає їх.

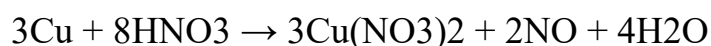


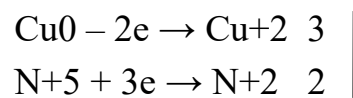
Оскільки для магнію характерна валентність II, а бор у цій сполуці має валентність I, кількість електронів, що віддається і приймається, є нерівною. Для балансу ми маємо зазначити (після вертикальної риски), що їх співвідношення 1 до 2. Це співвідношення відповідає стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Процес втрати частинок електронів називається *окисненням*, а процес приєднання електронів до частинки – *відновленням*.

Так склалося історично. Окисненням передусім називали процеси, що відбуваються з металами на повітрі, тобто утворення оксидів, а відновленням – одержання металів із їх оксидів. Потім межі застосування цих термінів розширилися на інші процеси.

У складних випадках підібрати коефіцієнти значно важче, ніж визначити електронний баланс, тому спочатку складають електронне рівняння, а потім уже використовують знайдене співвідношення для визначення коефіцієнтів. Наприклад:





Сильними окисниками називають кисень, озон (O<sub>3</sub>), перекис водню (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), деякі солі перехідних металів у дуже високих ступенях окиснення (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), а також кислоти-окисники (HNO<sub>3</sub> і концентровану H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Сильними відновниками є водень, активні метали (широко використовуються Mg, Al), сульфідні (H<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S), вуглець у формі активованого вугілля. Відновниками також є хімічні сполуки у складі пального, що окиснюється в разі згорання до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O тощо.

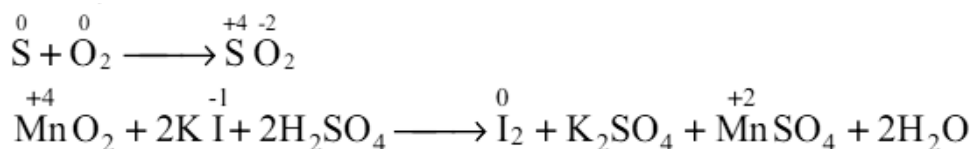
Під час окисно-відновних реакцій загальне число електронів, що віддає відновник, повинно дорівнювати загальному числу електронів, які приєднує окисник. На цій закономірності базуються існуючі методи визначення коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях: електронного балансу й іонно-електронний.

## 9.2. Окисно-відновних реакцій та методи їх зрівнювання

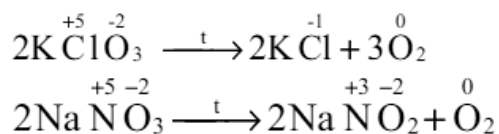
Окисно-відновні реакції класифікують за кількістю речовин, що беруть участь у хімічній реакції.

1. *Міжмолекулярними окисно-відновними реакціями* називаються такі, у яких окисник і відновник є різними речовинами. Іноді в записі таких хімічних реакцій можуть бути присутні інші речовини, що відображають певне середовище (кислоти, луги, вода), що впливає на перебіг реакції.

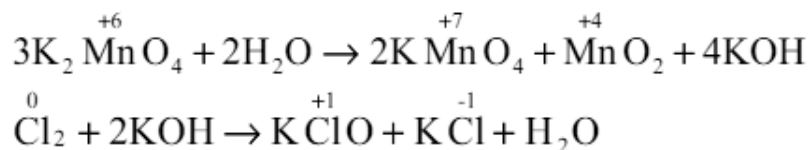
Наприклад:



2. *Внутрішньомолекулярними окисно-відновними реакціями* називають такі, у яких змінюються ступені окиснення атомів у тій самій молекулі. Наприклад, реакції термічного розкладу:

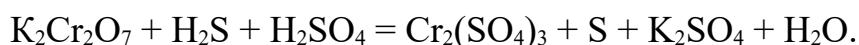


3. Реакціями *диспропорціювання* (самоокиснення – самовідновлення) називають такі, унаслідок яких відбуваються збільшення та зменшення ступеня окиснення того самого елемента. Наприклад:



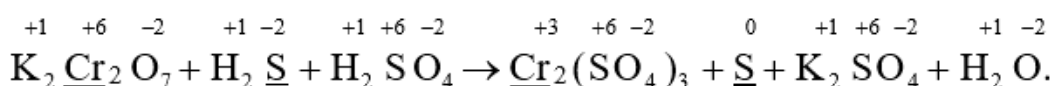
Для запису рівняння окисно-відновної реакції треба знати властивості взаємодіючих речовин. Питання про отримані при цьому продукти реакції може бути вирішено експериментально. Наприклад, за взаємодії сірководню  $\text{H}_2\text{S}$  з калій дихроматом  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у кислому середовищі колір розчину змінюється з оранжевого на зелений, характерний для сполук тривалентного хрому, крім того, розчин мутніє внаслідок випадання в осад сірки.

Запис вихідних речовин і продуктів реакції має такий вигляд:



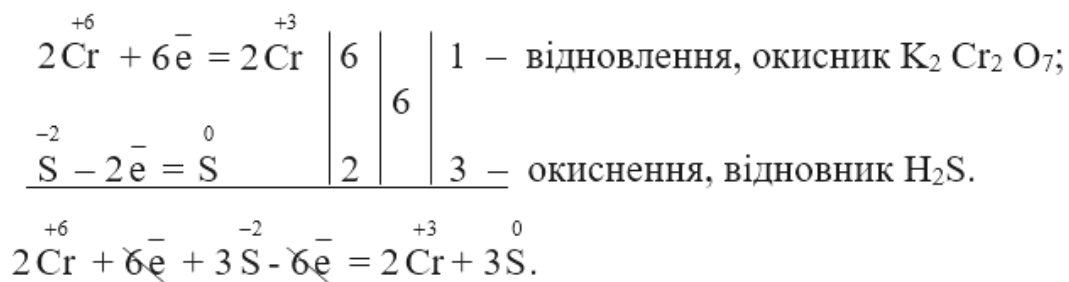
У тому разі, коли відомі вихідні й кінцеві продукти реакції, визначення коефіцієнтів у рівнянні цієї реакції відбувається за допомогою методу електронного балансу. Для його успішного засвоєння потрібно знати таку послідовність дій:

1. Визначають ступінь окиснення елементів у речовинах лівої та правої частин рівняння, а саме:



Позначають елементи, ступінь окиснення яких під час реакції змінився. У нашому випадку такими елементами є хром і сульфур.

2. Складають рівняння електронного балансу з урахуванням загального числа атомів, які окиснилися й відновилися. У  $K_2Cr_2O_7$  (це окисник) два атоми хрому приєднують 6 електронів (відновлення), а в  $H_2S$  (це відновник) атом сульфуру втрачає 2 електрони (окиснення), тобто:



Виходячи з того, що число електронів, яке віддає відновник, повинно дорівнювати числу електронів, отриманих окисником, за правилом найменшого загального кратного визначають у рівнянні реакції основні коефіцієнти для відновника (3) і окисника (1), які надалі в багатьох випадках залишаються незмінними.

Помноживши перше рівняння на коефіцієнт (1), а друге – на (3), знаходять загальне рівняння як суму перших двох. Правильність складання цього рівняння перевіряють за рівністю в обох його частинах:

- кількості відданих і приєднаних електронів (6 e<sup>-</sup>);
- кількості однойменних атомів (2Cr, 3S);
- суму ступенів окиснення, тобто +12 – 6 = +6.

3. Переносять знайдені коефіцієнти перед Cr та S у вихідне рівняння з урахуванням числа атомів, що входять до складу відповідних молекул речовин, а саме:



4. Далі перевіряють число атомів металів, що не змінюють ступінь окиснення (калію), кислотних залишків (груп  $SO_4^{2-}$ ) і встановлюють коефіцієнти для  $K_2SO_4$  (1) і  $H_2SO_4$  (4).

5. За числом атомів гідрогену у вихідних речовинах (14) знаходять число молекул води, що при цьому утворилися (7), і записують рівняння реакції в остаточному вигляді, тобто:



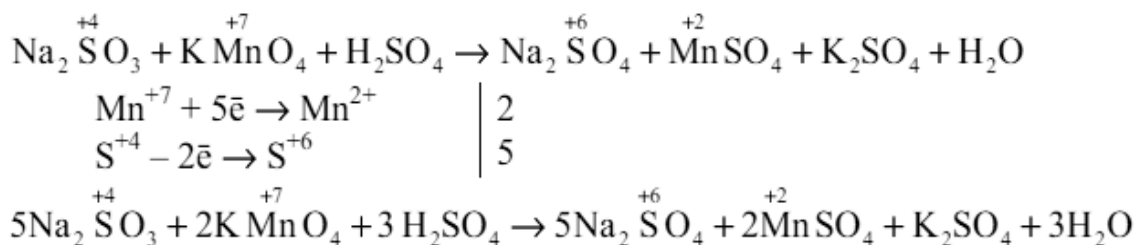
6. Правильність визначення коефіцієнтів у рівнянні реакції перевіряють за числом атомів кисню в обох його частинах (23).

Розглянута методика складання рівнянь може бути застосована до більшості окисно-відновних реакцій, але існують особливі випадки, що потребують додаткових пояснень.

### 9.3. Закономірності протікання окисно-відновні реакцій у різних середовищах

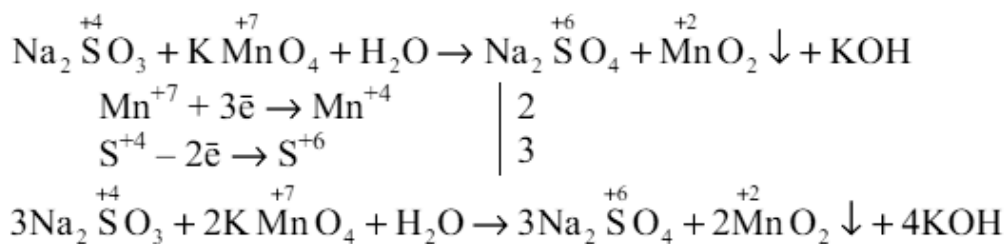
У літературі часто можна зустріти твердження, що певна реакція відбувається в певному середовищі (кислому, лужному, нейтральному) або утворення певної речовини можливо лише в певних умовах. Для розуміння цього треба розглянути вплив середовища на перебіг окисно-відновних реакцій.

Насправді присутність кислот, лугів, води тощо може створювати умови для утворення тих чи інших сполук. Це важливо в тому випадку, коли хімічний елемент може проявляти різні ступені окиснення. Наприклад,  $\text{Mn}^{+7}$  може відновлюватися до +5, +2, 0 тощо. Проте сполуки  $\text{Mn}^{2+}$  зазвичай є нестійкими, за винятком солей сильних кислот, наприклад  $\text{MnSO}_4$ . Утворення такої солі можливо в присутності кислоти.



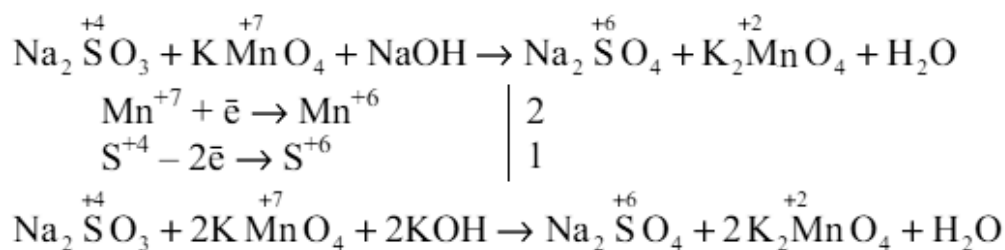
При цьому фіолетовий розчин калій перманганату  $\text{KMnO}_4$  повністю знебарвлюється.

У нейтральному середовищі утворення  $\text{MnSO}_4$  неможливе. Інші сполуки  $\text{Mn}^{2+}$  є нестійкими. Натомість стійкою є сполука  $\text{Mn}^{+4}$ , а саме  $\text{MnO}_2$ .



При цьому фіолетовий розчин калій перманганату  $\text{KMnO}_4$  знебарвлюється, але не повністю. Спостерігається утворення бурого осаду.

У лужному середовищі можуть утворюватися солі мангану +2, наприклад  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , що є нестійкими в інших умовах.



При цьому фіолетовий розчин калій перманганату  $\text{KMnO}_4$  перетворюється в зеленуватий  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

### Запитання для самоконтролю

1. У чому суть електронної теорії окисно-відновних процесів?
2. Які процеси називають окисненням і відновленням?
3. Що таке окисник і відновник? Наведіть приклади.
4. Що називаються ступенем окиснення і як його визначають?
5. Як саме впливає кисле, лужне, нейтральне середовище на проходження окисно-відновних процесів?
6. Як записують окисно-відновні реакції? Наведіть приклади окисно-відновних реакцій з  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ .
7. Яка роль окисно-відновних реакцій у природі та промисловості?

## Тема 10. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

### 10.1. Електродний потенціал

Взаємодія будь-якого металу з розчином, у який він занурений, визначається особливостями металічного хімічного зв'язку. У вузлах кристалічної ґратки розташовані іони металів, а між ними – спільна електронна хмара.

Під дією полярних молекул (наприклад, води) іони металу можуть зазнавати такої ж дії, як і в разі дисоціації, і переходити в розчин. Проте при цьому в електронній хмарі металу з'являються надлишкові електрони, що створюють певний надлишковий заряд. У таких умовах іони металу, що перебувають у розчині, легко повертаються на поверхню металу. Із часом встановлюється динамічна рівновага: метал – іони металу (у розчині).

Іони металу, що перейшли в розчин, здебільшого не будуть віддалятися від поверхні, а триматимуться неподалік від поверхні. На межі розділу метал/розчин утвориться так званий подвійний електричний шар (рис.10.1).

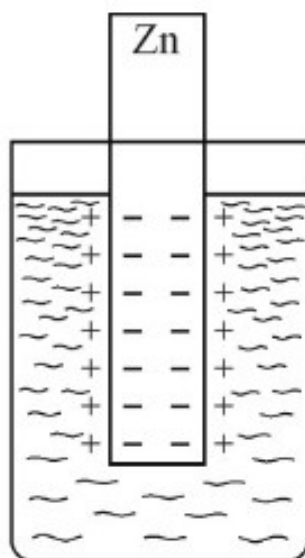


Рис. 10.1. Утворення подвійного електричного шару

Динаміка цього процесу визначається певною властивістю металу, що пов'язана із цією здатністю переходити в іонізований стан. Вона

називається електрохімічним потенціалом металу й залежить від його природи та концентрації його іонів у розчині електроліту.

У випадку контакту двох таких металів, що занурені в розчини електролітів, між ними виникає різниця потенціалів, що викликає перехід електронів з одного металу на інший та хімічний процес у розчині електроліту, що компенсує ці зміни. При цьому метал, що має більше від'ємне значення електрохімічний потенціалу, реалізує перехід іонів металу з кристалічної ґрати в розчин, а надлишкові електрони перерозподіляються між двома металами. Очевидно, процес буде більш інтенсивним у випадку великої різниці електрохімічних потенціалів і менш інтенсивним у випадку їх близьких значень.

Для порівняння електродних потенціалів різних металів використовують так званий **нормальний водневий електрод**. Звичайно, виготовити звичайний електрод із водню неможливо, оскільки це газ, проте використовують електрод більш складної конструкції. Це пластинка з інертного металу (платина), занурена у сульфатну кислоту, біля якої пропускається водень. Газ пропускають таким чином, щоб його бульбашки щільно вкривали поверхню пластинки. У парі з двох електродів він веде себе так, наче в розчин кислоти занурена пластинка з водню (рис. 10.2).

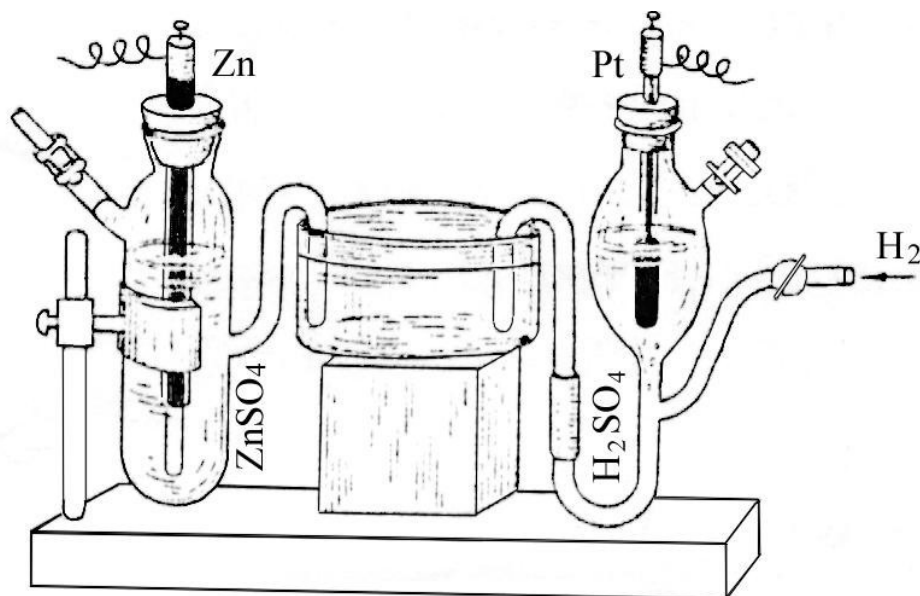


Рис. 10.2. Гальванічний елемент для вимірювання електродного потенціалу металу щодо водневого електрода

Між молекулами в бульбашках та іонами в розчині встановлюється рівновага:



Електродним потенціалом такого водневого електрода вважають 0, а потенціал інших металів розраховується відповідно до нього (табл.11.1).

Таблиця 10.1

**Значення стандартних електродних потенціалів деяких металів**

Li	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Au
Li <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	2H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>
-3,04	-1,70	-0,76	-0,44	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,50

Усі метали, розташовані в порядку зростання значень їх стандартних електродних потенціалів, утворюють так званий **ряд напруг**. Це схема, якою зручно користуватися для визначення властивостей металів. Усі метали за значення нормального електродного потенціалу можна розділити на активні (легко відновлюють іони H<sup>+</sup> до H<sub>2</sub> на водневому електроді), середньої і низької активності, а також пасивні (що не здатні відновити водень). Перші займають ділянку між Li і Al, а останні стоять справа від водню. Найвище негативне значення серед всіх металів має Li (-3,04 eВ). Найвище позитивне значення – Au (+1,50 eВ).

Можна помітити, що розташування цих металів загалом відповідає хронології їх відкриття й застосування. У давні часи люди знали срібло й золото (оскільки вони зустрічаються у природі в металічному стані, іноді у вигляді самородків). Із часом люди навчилися виплавляти мідь, добувати олово і свинець з їх сполук, одержувати їх сплави (бронзу). Усі ці процеси відбуваються доволі просто й не потребують значних витрат енергії або спеціальних реактивів. Проте залізо вже було недоступно для давніх народів.

Залізо в природі зустрічається лише у вигляді сполук, зокрема оксидів і сульфідів. Його відновлення до чистого металу в реакції з карбоном відбувається за високих температур, що стали досяжні лише на певному етапі розвитку науки і техніки. Довгий час залізо залишалося найбільш активним металом, що використовувався людьми. Цинк у

Європі почали одержувати лише в XVIII сторіччі. Це відкрило шлях до створення джерел електричного струму й дослідження електромагнетизму.

Алюміній вдалось одержати на початку XIX сторіччя, проте довгий час він заливався дорогим і екзотичним металом. Відносно простий спосіб його одержання електрохімічним способом був запропонований лише в кінці XIX сторіччя. Завдяки цьому стало можливо одержувати інші метали шляхом витіснення їх із відповідних сполук металічним алюмінієм (алюмінотермія).

Літій, найбільш активніший з усіх металів, почали широко застосовувати лише в XXI сторіччі. Працювати із ним важко й небезпечно, проте завдяки рекордному значенню свого електрохімічного потенціалу він дає змогу створювати електрохімічні пристрої з надзвичайно високою потужністю (літєві акумулятори).

Електрорушійна сила в системі, що складається з двох електродів, що з'єднані між собою і занурені в розчин електроліту, залежить від різниці потенціалів двох електродів. А ті, зі свого боку, залежать від концентрації іонів відповідних металів у розчині, тобто від концентрації відповідних солей і ступеня їх дисоціації. Ця залежність визначається рівнянням **Нернста**:

$$E = E_0 + \frac{0.059 \lg c}{n},$$

де  $E$  – це потенціал металу за цієї концентрації його іонів,  $E_0$  – нормальний потенціал,  $n$  – валентність іона металу,  $c$  – концентрація іонів металу в розчині (у молях).

Важливо пам'ятати, що значення електродного потенціалу належить саме до пари метал/іон, а не самого металу і є кількісною ознакою переходу з одного стану в інший. Зокрема, для пари  $\text{Cr}/\text{Cr}^{2+}$   $E = -0,91$  еВ, а для  $\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}$   $E = -0,74$  еВ. Це слід враховувати під час проведення розрахунків.

## 10.2. Хімічні джерела струму

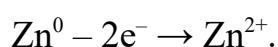
**Гальванічний елемент** – це хімічне джерело струму, що працює за принципом створення потоку електронів унаслідок двох процесів, що є

складовими частинами окисно-відновної реакції, яка відбувається на поверхні двох електродів, з'єднаних між собою провідником і спільним розчином електроліту.

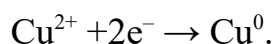
На кожному електроді відбувається окиснення/відновлення, тобто частина хімічної реакції. Електрони рухаються від більш активного металу, що поступово розчиняється в електроліті, до менш активного, на якому відбувається процес відновлення іонів із розчину.

Класичним прикладом гальванічного елемента є пара Zn і Cu у розчинах їх солей.

На більш активному електроді (цинк) відбувається процес:

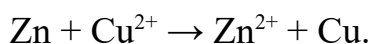


На менш активному (мідь):

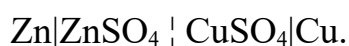


Як бачимо, другий процес може відбуватися лише за умови появи надлишкових електронів, а перший – лише за умови їх виведення з кристалічної ґратки металу. Швидкість цих напівреакцій строго пов'язана через закон збереження речовини, адже електрони, що вивільняються на одному електроді, взаємодіють з іонами на іншому. Ці процеси не можуть існувати один без одного.

Процес триватиме до повного розчинення більш активного електрода або до розриву електрохімічного ланцюга. Уся хімічна реакція разом може бути представлена рівнянням:



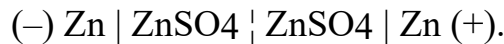
Схему гальванічного елемента з урахуванням напівпроникної перегородки між розчинами двох солей електролітів зображують так:



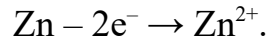
Електрорушійна сила гальванічного елемента розраховується як різниця їх потенціалів (розрахованих за рівняння Нернста). Для стандартних умов ЕРС цинк-мідного елемента:

$$EPC = 0,34 - (-0,76) = 1,103 \text{ вольт.}$$

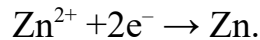
**Концентраційні елементи** – це гальванічні елементи, що складаються з двох електродів з однакового металу, що занурені в розчини з різними концентраціями електроліту. Електрохімічний процес у такому елементі відбуватиметься до повного вирівнювання концентрацій. На прикладі цинкового елемента:



У частині гальванічного елемента з меншою концентрацією іонів відбувається процес, що призводить до збільшення їх концентрації:



У частині з більшою концентрацією іонів, навпаки, відбувається перехід іонів із розчину на поверхню. На електроді виділяється цинк:



З погляду електронного балансу перший електрод працює як донор електронів, а другий – як їх акцептор.

*Акумулятори* – це відновлювальні хімічні джерела електричного струму. По суті це звичайні гальванічні елементи, але такі, що їх реакція може відбуватись як у прямому, так і у зворотному напрямку (під дією зовнішнього джерела постійного електричного струму). Для цього в обох реакціях не мають утворюватися гази або рідини, сполуки, що розкладаються, вступають у реакції тощо. У режимі розрядки акумулятори генерують електричний струм як звичайні гальванічні елементи. У режимі зарядки під дією зовнішнього джерела постійного електричного струму вони повертається до початкового стану.

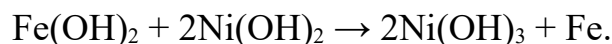
Розглянемо декілька прикладів акумуляторів.

**Лужний акумулятор** складається з електрода, що виготовлений із порошку заліза Fe, та іншого електрода, виготовленого з гідроксиду нікелю. Обидва електроди занурені в концентрований розчин KOH.

У разі розрядки залізо відновлює гідроксид  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  до  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  за реакцією:



Під час зарядки залізо повертається до металічного стану:

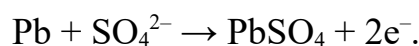


Лужний акумулятор у разі розрядки на клеммах має ЕРС = 1,3В. Під час зарядки напруга становить 1,8В. Він добре витримує перенавантаження та тривале перебування в розрядженому стані, не боїться тряски і має порівняно малу масу. Його використовують на масивних механізмах. Недоліком є його менший, ніж у кислотного, коефіцієнт корисної дії та порівняно великі розміри.

**Кислотний акумулятор** містить свинцеві електроди й розчин сульфатної кислоти (30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Одним з електродів є металічний свинець, іншим – паста його оксиду  $\text{PbO}_2$  в отворах обойми.

Під час розрядки акумулятора відбувається вирівнювання ступенів окиснення до +2.

На негативному електроді:



На позитивному електроді:

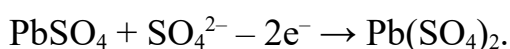


Під час зарядки відбувається відновлення початкового стану.

На негативному електроді:



На позитивному електроді:



Один елемент такого акумулятора здатний дати струм напругою 2В. Послідовне з'єднання елементів дає можливість створювати акумулятори

різної потужності (зазвичай 6 або 12В). На автомобілях і тракторах використовують акумулятори напругою у 12В. В електричних схемах автомобілів акумулятори використовують для запуску двигунів, а також у роботі в режимі низьких оборотів. За досягнення певного числа обертів двигуна починає працювати генератор, що не тільки забезпечує електричну систему, але й здійснює зарядку акумулятора. Недоліками такої схеми є загроза розрядки акумулятора, що, зі свого боку, не дасть можливість запустити двигун і ввімкнути генератор. Недоліками кислотного акумулятора є значна вага й низька стійкість пластин до значної тряски.

**Літійонні акумулятори**, що набули поширення останнім часом, використовуються в портативних пристроях.

У літійонних акумуляторах використовуються сполуки літію, наприклад  $\text{LiCoO}_2$ . Інший електрод виготовляється з вуглецевих матеріалів. Під час роботи акумулятора іони  $\text{Li}^+$  виходять з анода й осідають на катоді. Сучасні літійонні акумулятори мають робочу напругу однієї комірки 3,2–4,2 В і високу потужність 100–200 Вт · год/кг. Час швидкої зарядки – 2–4 години. Саморозряд за кімнатної температури – 7% на рік. Недоліком таких акумуляторів є те, що вони краще за все працюють за кімнатної температури. Підвищення температури скорочує термін їх експлуатації. Крім того, вони мають недоліки щодо безпечності, особливо в разі пошкодження.

### 10.3. Електроліз

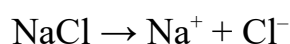
**Електроліз** – це хімічна реакція, яка здійснюється під впливом електричного струму. Принцип окремих складових цієї хімічної реакції на електродах такий самий, як і у випадку гальванічному елементі, проте потік надлишкових електронів і їх відтік забезпечуються не різницею електрохімічних потенціалів металів, а зовнішнім джерелом постійного струму. Завдяки цьому реакція може бути спрямована на утворення продуктів, що не можуть бути одержані іншим способом. Метод електролізу, зокрема, дає змогу одержати лужні й лужноземельні метали, галогени, водень, кисень.

Якщо в розчин або розплав електроліту занурити два електроди і пропускати через них постійний електричний струм, іони набуватимуть напрямленого руху. Аніони рухатимуться до позитивного електрода

(анода), що має нестачу електронів. Там вони віддаватимуть електрони на електрод. На протилежному кінці електрохімічного кола відбуватиметься зворотний процес. Катіони рухатимуться до негативного електрода (катода), що містить надлишок електронів. Там катіони приєднуюватимуть їх, перетворюючись на нейтральні молекули. Такий процес називається відновленням (як протилежність окисненню, наприклад перетворенню металу на оксид). Навіть дуже високі негативні значення електрохімічного потенціалу, як у Li, Na, або Al, не стануть на заваді цьому, хоча потрібно буде витратити більше електричної енергії.

Електроліз розплавів солей проводять у спеціальних печах, де можна досягти рідкого агрегатного стану.

Реакція електролізу NaCl проходить за схемою:



на катоді:  $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ ;

на аноді:  $\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ .

У разі присутності в розплаві декількох аніонів або катіонів виникають конкуруючі процеси. Чим активніший метал, тим важче відбувається його відновлення на катоді. За близьких значень може відбуватись одночасне відновлення декількох металів. Процеси, що відбуваються на аноді, залежать від властивостей аніонів. Віддача електронів іонами, що містять кисень, зазвичай супроводжується їх розкладом із виділенням кисню. Аніони, що містять лише один атом (наприклад, хлор-іон), віддають надлишкові електрони й перетворюються на просту речовину. В останньому випадку цей процес відбувається порівняно легше.

Аноди розділяють на нерозчинні (індиферентні) та розчинні.

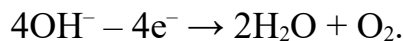
**Нерозчинні (інертні) аноди** виготовляють із таких матеріалів, що не беруть участі в електрохімічних реакціях (графіт, платина, іридій тощо). Матеріал електрода ніяк не змінюється під час електролізу, а лише слугує провідником електронів. Натомість на його поверхні відбуваються процеси, що мають компенсувати віддачу електронів. Відбувається окиснення аніонів (кислотних залишків або гідроксид-іонів). Залишки кислот, що не містять кисень (HCl, H<sub>2</sub>S тощо), окислюються до простих речовин.

Наприклад:



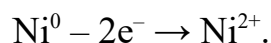
Аніони, що містять кисень, розкладаються з виділенням молекулярного кисню.

Наприклад:



**Розчинні аноди** – це аноди з металів (Zn, Cu, Ag, Ni тощо), що беруть участь в електрохімічних реакціях. Джерелом електронів фактично є самі атоми металу, що перетворюються на позитивні іони. Унаслідок цього відбувається розчинення матеріалу електрода в розчині.

Наприклад:

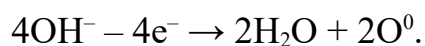


Розчинні аноди використовують для створення покриттів. Поверхня виробу, що є катодом, покривається металом, з якого складається анод.

Під час електролізу водних розчинів різних сполук потрібно мати на увазі, що в процесах на електродах можуть брати участь іони  $H^+$  та  $OH^-$ , що в невеликій кількості утворюються внаслідок дисоціації води.

У водних розчинах солей найбільш активних металів (що розташовані в ряді напруг до Al включно) на катоді відбувається процес відновлення іонів водню з води. На аноді також насамперед відбуваються процеси, що потребують менших витрат енергії: спочатку розряджаються прості іони – галогеніди,  $S^{2-}$ ,  $OH^-$ , і тільки потім відбувається окислення аніонів кисневмісних кислот, як-от  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  тощо.

Під час окислення гідроксид-іонів на аноді відбувається реакція з виділенням кисню:



Розглянемо, для прикладу, електроліз водного розчину  $CuCl_2$  (рис.10.3). У розчині такої солі є іони  $Cu^{2+}$ ,  $Cl^-$ , а також  $H^+$ ,  $OH^-$ .

На катоді може відбутися відновлення  $Cu^{2+}$  або  $H^+$ . У цьому випадку переважає саме відновлення міді, оскільки цей метал має більше позитивне значення електродного потенціалу, тобто перебуває справа від

водню в ряді напруг металів. Його відновлення відбувається простіше, ніж відновлення водню, і потребує менших затрат енергії.

На аніоні може відбуватись окиснення  $\text{Cl}^-$  або  $\text{OH}^-$  до кисню. Переважає саме окиснення хлору, відповідно до порядку розрядки аніонів.

Таким чином, унаслідок електролізу водного розчину  $\text{CuCl}_2$  на індиферентних електродах відбуваються такі процеси:

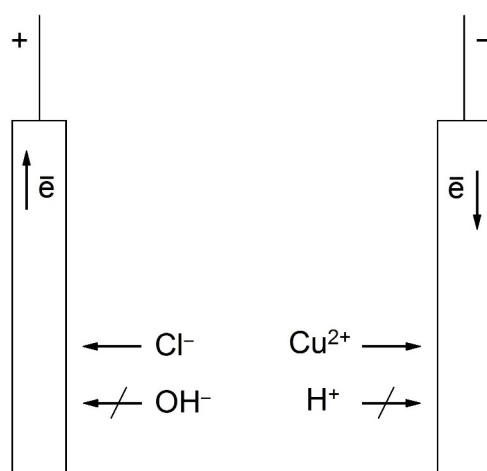
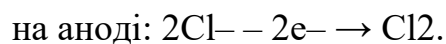
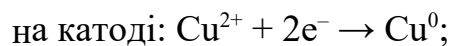


Рис. 10.3. Електроліз водного розчину  $\text{CuCl}_2$

Під час електролізу в тих самих умовах водного розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$  відбуваються інші процеси (рис. 10.4). Калій – це дуже активний метал, тому на катоді його відновлення менш енергетично вигідне, ніж відновлення водню. Розрядка сульфід-іона на аноді також менш енергетично вигідний процес, ніж відновлення  $\text{OH}^-$  до кисню.

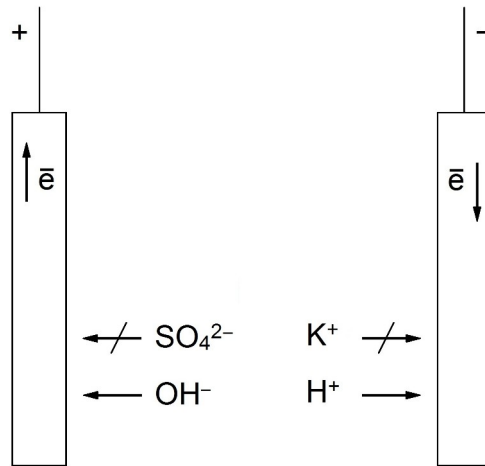
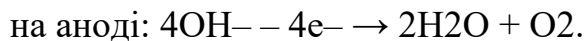
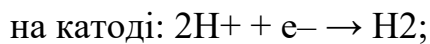


Рис. 10.4. Електроліз водного розчину K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Таким чином, у процесі електролізу водного розчину K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на індиферентних електродах відбуваються такі процеси:



Як бачимо, деякі солі фактично не піддаються електрохімічному розкладу внаслідок електролізу їх водних розчинів через високу активність катіонів і низьку енергетичну вигідність розрядки їх аніона. В такому випадку по суті відбувається електрохімічний розклад води на водень і кисень (що, до речі, є одним з основних способів їх промислового виробництва). Одержання чистих лужних або лужноземельних металів можливе лише з розплаву, за відсутності будь-якої конкуренції між іонами.

Очевидно, електроліз у такий спосіб можна використовувати для розділення металів, зокрема для добування дуже цінних малоактивних металів, як-от золото, платина, іридій або осмій.

Електроліз на розчинних електродах супроводжується розчином анода. На катоді порядок розрядки іонів не змінюється. Проте в деяких випадках, якщо іони матеріалу анода мають високі позитивні значення електрохімічного потенціалу, на катоді відбувається відновлення саме цього металу. Такий спосіб називається методом гальваностегії. Його використовують, зокрема, для нанесення покриття нікелю.

Основними законами, що кількісно описують процеси електролізу з погляду витрат електричного струму, є два закони Фарадея.

**Перший закон Фарадея: маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості струму, який проходить через розчин електроліту.**

У математичній формі:

$$m = \kappa Q = \kappa \times I \times \tau,$$

де  $Q$  – це кількість електричного струму (в кулонах, Кл),  $I$  – сила струму (в амперах),  $\tau$  – час його проходження через розчин (в секундах),  $\kappa$  – коефіцієнт.

Коефіцієнт  $\kappa$  залежить від числа Фарадея ( $F$ ), фізичної сталої, що є добутком заряду електрона, і числа Авогадро.

З погляду електрохімії число Фарадея – це заряд 1 моль електронів або кількість електричного заряду, що потрібна для перетворення 1 грам-еквівалента речовини в електрохімічній реакції.  $F = 96485,33$  Кл/моль, але зазвичай використовується приблизне значення  $F = 96,5$  кКл/моль.

$$\kappa = M_{\text{ек}}/F = M_{\text{ек}}/96500,$$

$$m = (M_{\text{ек}}/F) \times I \times \tau.$$

**Другий закон Фарадея: однакові кількості електричного струму, що проходять через розчини різних електролітів під час електролізу, виділяють на електродах такі маси речовин, що є прямо пропорційні їх еквівалентам.**

У математичній формі:

$$m_1/M_{\text{ек}1} = m_2/M_{\text{ек}2} = \dots$$

Це легко пояснити тим, що внаслідок електрохімічній реакції передається певна фіксована кількість електронів, отже, відновлення відбувається з певною кількістю іонів, проте з урахуванням їх валентності. Саме тому використовується еквівалентна концентрація речовини.

Як бачимо, число Фарадея – це така кількість електричного струму, за проходження якої через електроліт виділяється 1 еквівалент речовини.

Проте в реальних процесах через побічні процеси маса виділеної речовини може бути значно меншою, ніж теоретично розрахована. Крім того, може відбуватись одночасне виділення декількох речовин. Тому використовують поняття певного коефіцієнта корисної дії: вихід по речовині (%).

#### **10.4. Корозія металів і захист від неї**

Матеріали мають обмежений строк експлуатації. Однією із причин цього є те, що, перебуваючи в контакті з повітрям, водою, вуглекислим газом, іншими речовинами, вони вступають в хімічні реакції, що можуть призводити до їх руйнування. Такі процеси загалом називаються корозією.

Корозія – це процес самочинного руйнування матеріалу під дією навколишнього середовища внаслідок хімічної взаємодії.

Цей процес відбувається з усіма металами, що можуть вступати в хімічну взаємодію з киснем, водою та іншими речовинами, що містяться в повітрі. У деяких випадках цей процес може бути дуже повільним через утворення на поверхні металу щільної оксидної плівки. Це спостерігається, зокрема, у разі окиснення алюмінію і хрому. Особливо важливим із практичного погляду є корозія заліза. Вона відбувається швидко через те, що оксиди заліза є крихкими і зовсім не перешкоджають подальшому руйнуванню металу.

Корозія наносить значні збитки через необхідність заміни деталей і механізмів, а також через аварії, простій обладнання, погіршення якості продукції внаслідок її забруднення. Непряма шкода, до речі, завжди переважає пряму. В деяких випадках руйнування конструкційних матеріалів створює загрози для навколишнього середовища й людського життя.

Зовні корозія металу проявляється у втраті металічного блиску, появі на поверхні продуктів корозії, а також у зміні механічних властивостей. Проте слід зауважити, що для різних металів зовнішні ознаки корозії можуть сильно відрізнятися. Для сталі (сплавів заліза) такою ознакою є поява іржі (бурого кольору).

До корозійних належать процеси, що відбуваються між металом і речовинами, що присутні в навколишньому середовищі. Насамперед це

окиснення металів киснем повітря та взаємодія із водою. Вода може вступати в реакцію як рідина або у вигляді парів (у присутності кисню). Морська вода містить значну кількість розчинених солей. Ґрунтові та стічні води зазвичай мають слаболужне або кисле середовище. Крім того, на метали можуть діяти гази (газова корозія) і речовини-неелектроліти (нафта, органічні розчинники, продукти життєдіяльності).

За характером руйнування металу розрізняють декілька видів корозії. Передусім рівномірну, місцеву та міжкристалітну (рис. 10.5).

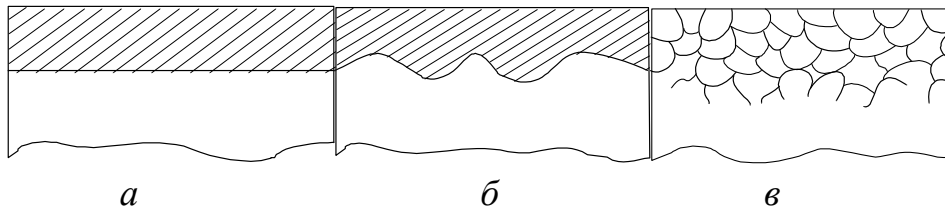


Рис. 10.5. Види корозії: *a* – рівномірна; *б* – місцева; *в* – міжкристалітна

Рівномірна корозія відбувається одночасно по всій площині металу. Так буває у тих випадках, коли метал однорідний за складом. Вона відносно безпечна, оскільки повільно проникає у глибину.

Місцева корозія виникає на певних ділянках і розвивається нерівномірно. Виникають менш і більш ушкоджені ділянки, де корозія проникає у глибину. До місцевої корозії належать такі її різновиди, як точкова, плямиста тощо.

Міжкристалітна корозія відбувається на границях металічних кристалів (зерен металу) і швидко проникає у глибину. Вона особливо небезпечна через те, що мало помітна ззовні, проте призводить до порушення цілісності матеріалу. Її ознакою є те, що метал втрачає об'ємні фізичні властивості: електропровідність, теплопровідність, акустичну провідність тощо. Вона може бути виявлена простукуванням (через відсутність характерного металічного звуку) та спеціальними методами.

За особливостями перебігу хімічних процесів розрізняють два основні види корозії: хімічна (газова) та електрохімічна.

**Хімічну корозію** викликають агресивні середовища неелектроліти, зокрема гази. Це звичайна хімічна реакція.

**Електрохімічна корозія** має більш складний механізм і пов'язана з утворенням електрохімічного кола, що нагадує гальванічний елемент. Коло складається з двох речовин, що мають різні електрохімічні

потенціали, контакт між собою і перебувають у контакті з електролітом. Вони можуть бути занурені або вкриті шаром рідини (конденсату). Контакт може бути безпосередній або через провідник електричного струму. Це також може бути той самий метал, що має різний електрохімічний потенціал у різних точках, наприклад, через різницю у концентрації іонів в розчині або через протікання зовнішнього електричного струму.

Електрохімічна корозія зазвичай спостерігається, якщо метал має покриття іншого складу (наприклад, поверхня заліза, вкрита цинком, оловом, нікелем, хромом тощо) або у складі металу є домішки інших металів (неоднорідні сплави).

Крім того, вона спостерігається на межі двох металевих деталей, що виготовлені з різного матеріалу. Електрохімічний процес відбувається за участі обох металів, проте джерелом електронів є більш активний із них. Саме його атоми перетворюються на іони й переходять у розчин, тобто відбувається електрохімічна корозія саме цього матеріалу. Менш активний метал слугує акцептором електронів, тобто ініціює корозію, але не руйнується сам.

Усі покриття одного металу іншим можна вважати електрохімічним колом або гальванічним елементом, принаймні після перших подряпин і порушення їх суцільності. За характером процесів, що відбуваються, покриття можна розділити на анодні (покриття металу більш активним металом) і катодні (покриття металу менш активним металом). У першому випадку із часом відбувається корозія саме покриття. У другому корозія розповсюджується у глибину матеріалу, а покриття залишається неушкодженим (рис 10.6).

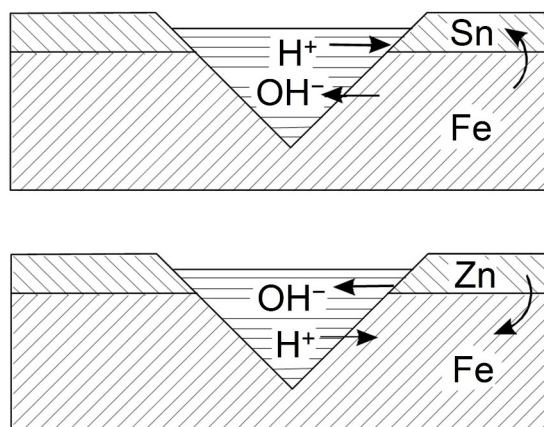


Рис. 10.6. Електрохімічна корозія заліза, що вкрите олов'яним і цинковим покриттям

Протекторний захист полягає у творенні гальванічного елемента шляхом прикріплення до конструкції, що захищається, допоміжного електрода з більш активного металу (анода).

Той самий ефект може бути досягнутий шляхом пропускання прямого струму із зовнішнього джерела так, щоб конструкція, що захищається, стала катодом (набула надлишок електродів), а допоміжний електрод (здебільшого металобрухт) – анодом.

До інших методів захисту від корозії належать ті, що ізолюють матеріал від корозійного середовища (полімерні покриття, фарби, лаки), змінюють середовище (очищення від солей, інгібітори корозії тощо) або унеможливають протікання електрохімічних процесів (застосування неелектролітів, відведення блукаючих струмів).

Для зменшення корозії також використовують спеціальні речовини, що називають інгібіторами корозії. Це леткі або розчинні речовини, у присутності яких швидкість корозії значно знижується. Леткі інгібітори забезпечують захист від атмосферної корозії. Вони часто використовуються як компонент пакувальних матеріалів. Розчинні інгібітори використовуються як компоненти мастильних матеріалів або як добавки у водні розчини, що контактують із металом.

Інгібітори діють шляхом сповільнення анодних або катодних процесів. Анодні процеси зазвичай сповільнюються шляхом утворення оксидних плівок або шарів погано розчинних сполук. Такими інгібіторами є дихромат натрію, фосфати, солі бензойної кислоти. Катодні процеси сповільнюються внаслідок зменшення площі катодних ділянок або сповільнення хімічних реакцій. Такими інгібіторами є діетиламін, формальдегід та інші органічні речовини, що містять кисень, азот і сірку.

### **Запитання для самоконтролю**

1. Опишіть корозійні процеси на поверхні міді, покритої нікелем, після часткового руйнування захисного шару. Напишіть рівняння реакції катодного процесу в цій системі.

2. Опишіть корозійні процеси на поверхні заліза, вкритого хромом, після часткового руйнування захисного шару. Напишіть рівняння реакції анодного процесу в цій системі.

3. Опишіть корозійні процеси на поверхні олова, покритого сріблом, після часткового руйнування поверхневого шару. Напишіть рівняння реакції катодного процесу в цій системі.

4. Опишіть корозійні процеси на поверхні цинку, покритого міддю, після часткового руйнування поверхневого шару. Напишіть рівняння реакції анодного процесу в цій системі.

5. Опишіть корозійні процеси в зоні контакту чавуну і свинцевої деталі в слабнокислому водному середовищі. Напишіть рівняння реакції на аноді в цій системі.

6. Опишіть корозійні процеси в зоні контакту алюмінієвої і цинкової деталей у слаболужному водному середовищі. Напишіть рівняння реакції на аноді в цій системі.

7. Опишіть корозійні процеси в зоні контакту сталевий та мідної деталей у слабнокислому водному середовищі. Напишіть рівняння реакції на катоді в цій системі.

## Тема 11. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛІВ

### 11.1. Метали як хімічні елементи, прості речовини та матеріали

Метали мають добре відомі властивості, як-от металічний блиск, висока електро- і теплопровідність, пластичність. Усі ці властивості є наслідком їх атомно-молекулярної будови, а саме металічного зв'язку.

У фізиці металом зазвичай називається будь-яка речовина, здатна проводити електричний струм за температури абсолютного нуля, тому багато елементів і сполук, які зазвичай не класифікуються як метали, стають металічними під високим тиском. Наприклад, йод або водень набувають властивості металів під надзвичайно високим тиском.

У хімії метали – це лише певні хімічні елементи, їх прості речовини, а також тверді розчини (сплави).

Як хімічні сполуки метали мають певні специфічні властивості, що визначаються завдяки металічному хімічному зв'язку та вільним електронам у їх кристалічній структурі. Вони відносно легко віддають електрони, особливо якщо їх кількість на зовнішньому рівні невелика, але відносно погано приймають. Винятком є d-елементи, що здатні як віддавати електрони, так і приймати їх. Власне тому d-елементи можуть утворювати складні аніони як неметали, а їх сполуки можуть проявляти кислотні властивості.

Деякі хімічні елементи мають проміжні властивості між металами й неметалами. Вони розташовані між ними в періодичній таблиці, умовно між вуглецем і алюмінієм (бором, кремнієм). У хімії арсен і стибій вважаються металоїдами, хоча у фізиці прості речовини, утворені ними, миш'як і сурма, вважаються крихкими металами.

Слід зазначити, що сильні металічні властивості не обов'язково свідчать про високу хімічну активність металів. Натрій, калій або кальцій мають як фізичні властивості металів, так і високу хімічну активність. Золото, з погляду фізики, безумовно, є металом, проте його хімічна активність дуже низька. Таким чином, місце розташування елемента в ряду активності металів не дає змоги оцінити його фізичні властивості.

Характерні фізичні властивості металів визначаються металічним зв'язком, а саме хмарою спільних електронів. Завдяки цьому в метали можуть легко протікати електричний струм і тепло. Це також робить

можливою пластичну деформацію, оскільки рух електронів може компенсувати зміни в кристалічній решітці. Електронна хмара є причиною металічного блиску. Метали краще відбивають промені, ніж неметали, оскільки простір між їх атомами частково заповнений електронами.

Метали, як хімічні елементи, становлять 25% земної кори й широко використовуються в сучасних технологіях. Проте переважна більшість металів перебуває у природі в сполуках, і їх вилучення потребує застосування певних технологій.

Вважається, історія металургії почалась приблизно 11 тисяч років тому з використання міді. У давнину були відомі золото, срібло, залізо (метеоритне), свинець і олово. Першим матеріалом, виготовленим із металів, була бронза (сплав на основі міді й олова). Пізніше було відкрито способи одержання заліза, чавуна і сталі. Важливим моментом у розвитку металургії стало відкриття натрію, першого легкого металу, у 1809 році. Останні досягнення містять розробку алюмінію та сплавів рідкісних металів.

Існує багато способів класифікації металів. Зокрема, метали ділять на чорні (залізо і його сплави) і кольорові (решта). Чорні метали зазвичай мають магнітні властивості.

Майже всі метали пластичні, і лише деякі з них є крихкими. Це берилій, хром, марганець, галій і вісмут, а також, якщо вважати їх металами, миш'як і сурма.

Деякі метали називають тугоплавкими. Такими вважають ніобій, молібден, тантал, вольфрам і реній. Усі вони мають температуру плавлення понад  $2000^{\circ}\text{C}$  і високу твердість за кімнатної температури.

Є ряд металів з відносно низькими температура плавлення. Це цинк, кадмій, олово, сурма, свинець і вісмут. Деякі з них досить токсичні через пари.

Ртуть – це єдиний метал, що є рідиною за кімнатної температури ( $T_{\text{пл}} = -38,8^{\circ}\text{C}$ ). Проте галій стає рідиною в руці ( $T_{\text{пл}} = +29,8^{\circ}\text{C}$ ).

Важким металом називають будь-який метал або металоїд, що важчий за залізо. Тож усі інші є легкими.

Благородними називають такі метали, що проявляють високу хімічну стійкість і не вступають у реакцію з кислотами. Такими є золото, платина, срібло, родій, іридій і паладій. Переважно це дорогоцінні метали з високою електропровідністю та яскравим блиском.

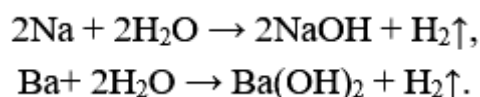
Мідь не належить до благородних металів, оскільки вона відносно легко окислюється, хоча не реагує з HCl.

## 11.2. Хімічні властивості металів

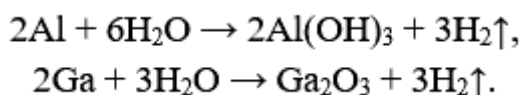
Хімічні властивості металів залежать від їх положення в Періодичній системі хімічних елементів і в ряді активності металів.

Більшість металів утворюють основні оксиди та гідроксиди. Деякі метали та їх сполуки мають амфотерні властивості. Зазвичай метали у сполуках перетворюються на катіони.

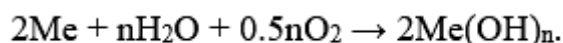
Усі s-елементи, крім берилію, реагують із водою. Реакція здебільшого є бурхливою. У випадку літію, натрію та калію активно виділяється водень, що може зайнятися. Рубідій і цезій реагують із вибухом.



p-елементи зазвичай не можуть реагувати з водою, але не через низьку активність, а тому що їх поверхня вкрита оксидною плівкою. Якщо видалити цю плівку, деякі з них все ж таки вступають у реакцію з водою наприклад алюміній (за кімнатної температури) або галій (у разі нагрівання з водяною парою):

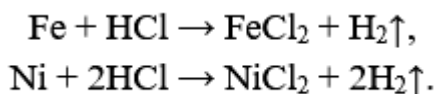


Дія води на метали посилюється за наявності розчиненого в ній кисню. Деякі малореакційні метали, які за звичайних умов не взаємодіють з H<sub>2</sub>O, можуть окислюватися аерованою (наповненою повітрям) водою за схемою:



Більшість металів легко вступають у реакцію з кислотами.

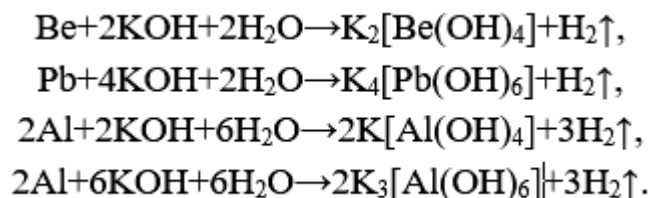
Наприклад, залізо, нікель, свинець і цинк легко реагують із розведеною хлорводневою кислотою (HCl) з утворенням хлориду металу та водню.



Деякі метали є стійкими до дії звичайних кислот. Вони реагують лише з кислотами-окисниками (нітратна й концентрована сульфатна). Це метали, що стоять у ряду активності справа від водню, а отже, не можуть витіснити його зі сполук. Навіть за взаємодії таких металів із кислотами-окисниками ніколи не утворюється водень.

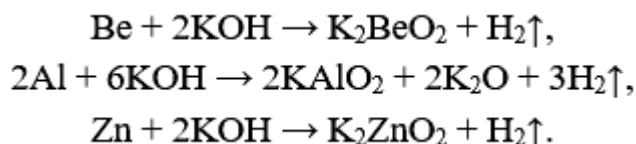
Деякі метали амфотерні, тобто можуть реагувати як із кислотами, так і з лугами (основами). Реакція таких металів та їх сполук із лугами призводить до утворення солей, у яких ці метали входять до складу аніона. Це характерно для металів, що можуть проявляти високі валентності (III і більше), а також для деяких малоактивних металів.

Металами, що можуть реагувати з лугами, є берилій, алюміній, олово, свинець, германій, цинк і деякі інші. За їх взаємодії у водних розчинах утворюються комплексні солі, наприклад:



У деяких випадках продукти реакції можуть відрізнитися залежно від концентрації реагентів.

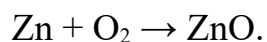
За взаємодії металів із лугами в розплаві продуктами реакції є звичайні солі:



Усі метали, що є більш активними за водень, взаємодіють із киснем, проте деякі з них лише за певних умов.

Активні метали енергійно взаємодіють вже за кімнатної температури, утворюючи оксиди, тому лужні й лужноземельні метали зазвичай зберігаються під шаром органічних розчинників.

Метали середньої активності за кімнатної температури окиснюються лише на поверхні, утворюючи тонку плівку оксиду, що перешкоджає подальшому окисненню.



Деякі метали, зокрема залізо, не утворюють захистну оксидну плівку, тому відносно легко окиснюються на повітрі.

Оксидна плівка може впливати не лише на окиснення, але й на деякі інші хімічні реакції, що варто враховувати. Поведінка металів може відрізнятися від їх положення в ряду активності металів.

Метали можуть реагувати з металами, утворюючи інтерметаліди. Такі сполуки характерні для металоїдів і амфотерних металів:  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{In}$ ,  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$ .

Важливе значення мають амальгами (сполуки із ртуттю):  $\text{NaHg}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Hg}_6$ ,  $\text{AuHg}$ ,  $\text{Au}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Au}_3\text{Hg}$  тощо.

### 11.3. Видобування металів

Одержання металів зазвичай зводиться до двох процесів: відновлення металів із їх сполук та/або концентрування розсіяних елементів. У деяких випадках може знадобитися розділення одержаних металів або очищення їх від домішок (рафінування).

Розсіяними металами є цезій, рубідій, кадмій, індій, талій, германій, гафній, ванадій і деякі інші. Такі метали не мають самостійних родовищ. Вони видобуваються попутно під час переробки руд інших корисних копалин.

Благородні метали зазвичай не потребують відновлення зі сполук, проте потребують концентрування.

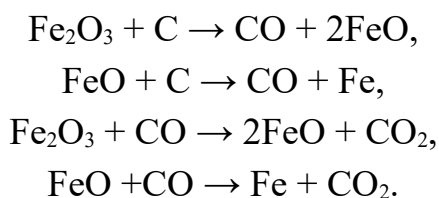
Концентрування металів проводиться механічними методами або за допомогою хімічних реакції (розчинення гірської породи, розчинення сполук металів, осадження домішок тощо).

Для добування благородних металів із подрібнених руд або пісків здавна використовували метод амальгамації, що передбачає утворення амальгам (сполук ртуті). Благородні метали здатні розчинятися у ртуті,

утворюючи рідкі або легкоплавкі сполуки, що легко відділяються від гірської породи й розкладаються за нагрівання. На сьогодні такий метод практично не використовують через токсичність парів ртуті, проте він дає уявлення про загальний підхід до вирішення таких задач.

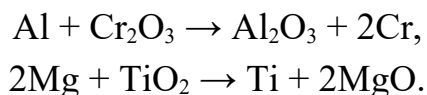
Для відновлення металів із їх сполук зазвичай використовують такі методи: відновлення металу карбоном, металотермія, електроліз.

Відновлення металу із його сполук карбоном відбувається внаслідок здатності останнього утворювати газоподібні сполуки. Як джерело карбону може бути використаний вуглець, монооксид або органічні сполуки. Відновлення металу може бути повним або частковим, до оксиду з меншим ступенем окиснення металу.



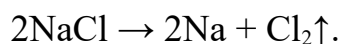
Таким чином можна одержати лише метали з відносно низькою активністю: залізо, мідь, олово, свинець тощо.

Металотермія – це процес витіснення металів з їх сполук іншими, більш активними металами. У ролі таких часто використовують магній і алюміній. Реакцію проводять за високих температур, у розплавах.



Цей метод дорожче, ніж відновлення карбоном, проте дає змогу одержувати метали з відносно високою активністю.

Електроліз дає можливість одержувати навіть найбільш активні метали. У такому випадку його проводять в розплаві з інертними електродами.



Малоактивні метал можуть бути відновлені електролізом з розчинів своїх солей, наприклад:



Електроліз проводять не лише з метою одержання чистих металів, але й для нанесення металічних покриттів. У такому випадку як електроди використовують вироби або деталі. Покриття, нанесені таким чином, називають гальванічними.

### **Запитання для самоконтролю**

1. Напишіть рівняння хімічних реакцій калію і кальцію із сухим, повітрям, вологим повітрям і з водою. У яких випадках будуть різні продукти реакції?

2. Напишіть рівняння хімічних реакцій металевого цинку з лугом у водному середовищі та в розплаві, а також із кислотою. Які ступені окиснення цинку в продуктах цих трьох реакцій?

3. Напишіть реакцію чистого металічного заліза із сухим повітрям та аерованою водою. Які ступені окиснення може набували атом металу в продуктах цих реакцій?

4. Напишіть реакції марганцю, хрому й титану із хлорводневою кислотою. Які ступені окиснення атомів металів у продуктах цих реакцій?

5. Напишіть реакції нікелю, кобальту й ітрію із хлорводневою кислотою. Які ступені окиснення атомів металів у продуктах цих реакцій?

6. Напишіть реакції галію, індію і молібдену із хлорводневою кислотою. Які ступені окиснення атомів металів у продуктах цих реакцій?

7. Напишіть реакції одержання заліза і його оксидів методом металотермії із застосуванням металевого магнію та алюмінію. Які ще метали можна було б використати для цього?

## Тема 12. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГРУПИ Mg і Ca

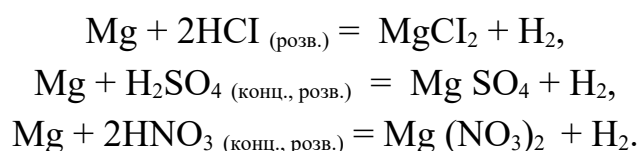
### 12.1. Магній та його сполуки

Магній (Mg) і кальцій (Ca) належать до s-елементів головної підгрупи другої групи періодичної системи. На зовнішньому енергетичному рівні атомів цих елементів розташовані 2 електрони, тому елементи цієї підгрупи двовалентні.

**Магній** досить поширений у природі елемент ( $\approx 2$  мас.%). Він зустрічається у вигляді мінералів: магнезит  $\text{MgCO}_3$ , доломіт  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , каїніт  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , карналіт  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , бішофіт  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , кізєрит  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Іон магнію  $\text{Mg}^{+2}$  є у морській воді, що додає їй гіркий присмак. Магній входить до складу хлорофілу зелених рослин.

Магній (Mg) – сріблясто-білий, дуже легкий метал, на повітрі покривається тонким шаром оксиду, котрий захищає його від подальшого окиснення.

Воду магній розкладає повільно внаслідок утворення малорозчинного гідроксиду магнію. З кислотами магній реагує з виділенням водню.



Луги на магній не діють. У разі нагрівання на повітрі магній згорає з утворенням оксиду магнію ( $\text{MgO}$ ).

Магній переважно застосовується для виготовлення легких сплавів, які характеризуються твердістю, міцністю, стійкістю проти корозії.

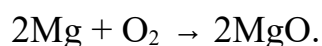
Сплави магнію Mg–Al–Zn; Mg–Mn; Mg–Zn–Zr застосовуються в ракетній техніці, авто-, мото-, приладобудуванні.

Чистий магній застосовують у металургії для отримання інших чистих металів, наприклад титану. У виготовленні сплавів магній використовують для видалення кисню та сірки. Застосовують в органічному синтезі та синтезі елементоорганічних сполук для освітлювальних і запальних ракет.

**Магнію оксид MgO** добувають прожарюванням магнезиту MgCO<sub>3</sub>:

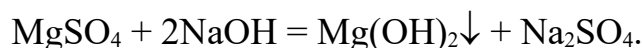


Оксид магнію також можна отримати термічним розкладанням магнію сульфату або гідроксиду, горінням металевого магнію за реакцією:



MgO – палена магнезія (t пл.  $\approx 3000^\circ\text{C}$ ), яка застосовується для виготовлення вогнетривких тиглів, труб, цегли.

**Магнію гідроксид Mg(OH)<sub>2</sub>** – малорозчиний білий осад (за температури 20°C розчиняється 0,019 г/л), має основні властивості. Його одержують дією лугу на розчин солі:



**Магнію сульфат MgSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O**, гірка сіль, добре розчиняється у воді.

**Хлорид магнію MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O** – безбарвні кристали, розчиняється у воді.

**Карбонат магнію MgCO<sub>3</sub>**, у природі зустрічається у вигляді магнезиту. Якщо температура відпалу під час розкладання магнезиту не перевищує 650–700°C, то утворюється *каустичний магнезит*, до складу якого входять: MgO 83–86% і домішки CaO до 3,0%, SiO<sub>2</sub> до 3,0%, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 3,7%. Каустичний магнезит використовують для виробництва магнезіального в'язучого, змішуючи його з розчинами солей магнію:



Отримана суміш згодом стає твердою щільною білою масою. Твердіння спричиняє полімеризація MgOHCl в ланцюги:



На кінцях ланцюгів містяться атоми хлору або гідроксидні групи.

Магнезіальний цемент – в'язучий матеріал, дуже твердий, міцність якого в разі стискування та згину перевищує цементний камінь із портландцементу. З нього виготовляють заточені круги, жорна млинів, плити, підлогу в промислових цехах.

Широко застосовують природні силікати магнею:

тальк  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , азбест  $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ .

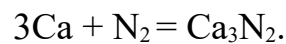
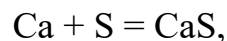
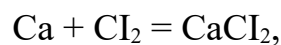
Азбест – волокнистий матеріал, який витримує високі температури (фазові переходи починаються  $\approx 900^\circ\text{C}$ ). Слугує як теплоізоляція.

## 12.2. Кальцій і його сполуки

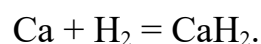
**Кальцій** досить поширений у земній корі ( $\approx 3\text{мас.}\%$ ). Він зустрічається у вигляді вапняку  $\text{CaCO}_3$  (мармур, крейда), доломіту  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , анортиту  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , фосфориту  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  та різних силікатів. Кальцій – твердий метал білого кольору, ковкий, на повітрі покривається шаром оксиду, а в разі нагрівання згорає червоним полум'ям.

Із холодною водою кальцій реагує повільно, а з гарячої витісняє водень.

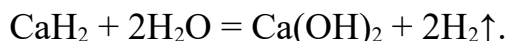
Кальцій – активний метал, легко сполучається із сіркою, галогенами, азотом, а в разі нагрівання відновлює оксиди багатьох металів.



Кальцій використовують для відновлення урану, хрому, цирконію, цезію, рубідію, для видалення із сталей кисню, для зневоднення багатьох органічних сполук. У разі нагрівання в струмені водню металічний кальцій утворює гідрид  $\text{CaH}_2$ :



CaH<sub>2</sub> – біла солеподібна речовина, що бурхливо реагує з водою, виділяючи водень:



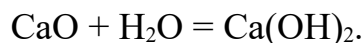
### **Кальцію оксид і гідроксид**

CaO – біла, дуже вогнестійка речовина ( $t_{\text{пл.}} = 2600^\circ\text{C}$ ).

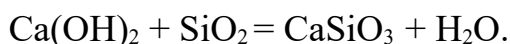
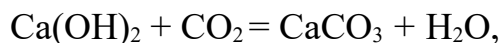
CaO – негашене вапно. Отримують під час прожарювання CaCO<sub>3</sub>:



За взаємодії CaO з водою утворюється гашене вапно Ca(OH)<sub>2</sub> (в'яжуча речовина):

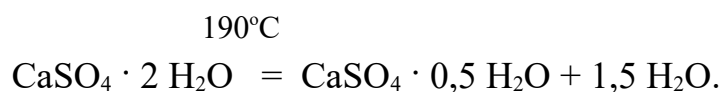


Твердіння Ca(OH)<sub>2</sub> на повітрі відбувається за реакціями:

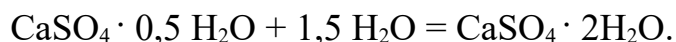


**Кальцію хлорид** CaCl<sub>2</sub> використовується як добавка для регулювання процесу твердіння бетону.

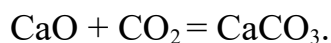
**Кальцію сульфат** за звичайних умов являє собою кристалогідрат CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (природний гіпс). За нагрівання до температури 190°C він перетворюється у CaSO<sub>4</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O (будівельний гіпс):



Процес твердіння будівельного гіпсу полягає в приєднанні води за реакцією:



**Кальцію карбонат і гідрокарбонат.** У природі кальцію карбонат зустрічається у вигляді кількох різновидів: вапняк, крейда, мармур, кальцит, арагоніт.



Під дією води і  $\text{CO}_2$  гірські породи, які містять  $\text{CaCO}_3$ , у природних умовах утворюють кальцію гідрокарбонат:



### 12.3. Твердість води та методи її усунення

Природна вода, що містить багато розчинних солей кальцію і магнію, називається твердою водою, а вода, яка містить мало цих солей, називається м'якою. Твердість води ще обумовлюють солі двовалентного заліза та двовалентного марганцю.

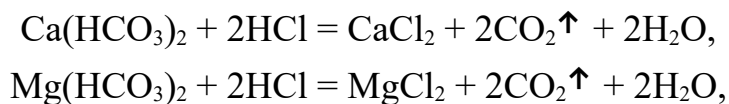
Солі  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  і  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  обумовлюють *тимчасову* або *карбонатну* твердість, а сульфати та хлориди кальцію і магнію – *постійну* або *некарбонатну* твердість. Сума тимчасової і постійної твердості складає *загальну твердість води*.

Твердість води виражають кількістю мілімолів іонів кальцію і магнію в 1 л води. Один *ммоль/л* (або *ммоль/кг*) твердості відповідає *20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$*  або *12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$* :

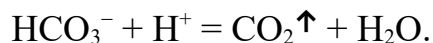
$$T_v = m / M_e \cdot V,$$

де  $m$  – маса речовин (іонів), що зумовлюють твердість води, або речовин, застосовуваних для усунення твердості, *мг*;  $M_e$  – молярна маса еквіваленту цієї речовини, *г/моль*;  $V$  – об'єм води, *л*.

Тимчасова твердість визначається титруванням певного об'єму води розчином хлоридної кислоти відповідної концентрації. У разі додавання розчину хлоридної кислоти до води, яка містить солі тимчасової твердості, відбуваються такі реакції:



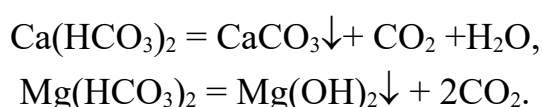
або в іонній формі:



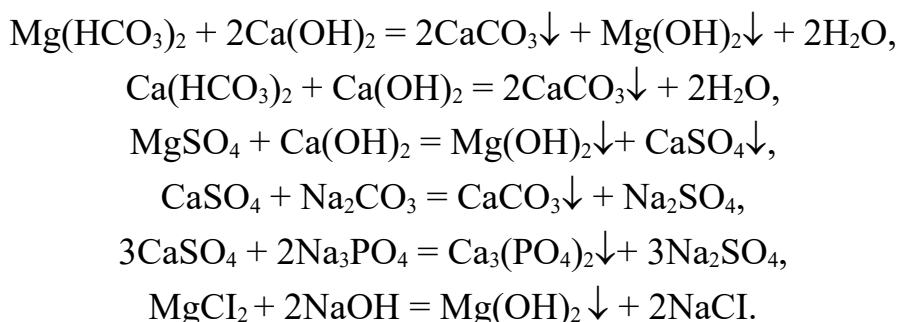
Від води, яка має значну твердість, утворюється осад у парових котлах. Найбільш небезпечними з погляду відкладення осаду на стінках теплотехнічного обладнання є сульфати кальцію та магнію  $\text{CaSO}_4$  та  $\text{MgSO}_4$ , потім ідуть  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{MgCO}_3$ . Така вода непридатна також для використання в будівництві. Тому її очищують з метою пом'якшення.

Є два методи пом'якшення води: *термічний і хімічний*.

Основою *термічного методу* усунення тимчасової твердості є розкладання гідрокарбонатів за нагрівання (просте кип'ятіння). При цьому добре розчинні гідрокарбонати перетворюються в малорозчинні у воді карбонати або нерозчинні основи, наприклад:



Основою *хімічного методу* пом'якшення води є обробка води різними реагентами: вапном, кальцинованою содою, гідроксидом натрію, фосфатом натрію та ін. При цьому утворюються осад нерозчинних карбонатів, гідроксидів, фосфатів унаслідок таких реакцій:

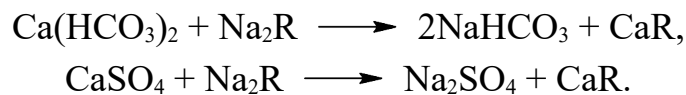


Широке застосування в техніці одержав метод усунення твердості води шляхом *іонного обміну*. Для цього використовують деякі природні та синтетичні високомолекулярні сполуки (іоніти), які здатні обмінювати іони, що входять до їх складу, на іони, що перебувають у воді. За типом іоногенних груп у складі іонітів розрізняють *катіоніти* (нерозчинні кислоти) і *аніоніти* (нерозчинні основи).

Серед природних мінеральних катіонітів слід відмітити групу *алюмосилікатів* (цеоліти, глини), а серед аніонітів – *апатити*  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$ , *гідроксоапатити*  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{OH}$ , що здатні обмінювати іони

F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> на іони Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. До синтетичних мінеральних іонітів належать слабокислотні алюмосилікати – *пермутити*.

У разі використання катіоніту (наприклад, пермутиту Na<sub>2</sub>[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]·nH<sub>2</sub>O), між алюмосилікатом і твердою водою відбувається обмін іонів Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> на іони Na<sup>+</sup>:



### Запитання для самоконтролю

1. У вигляді яких природних мінералів зустрічається магній?
2. Що являє собою каустичний магнезит і для виробництва чого він використовується в будівництві?
3. Які основні сполуки кальцію зустрічаються в природі?
4. Як отримують негашене вапно? Наведіть реакцію його гасіння.
5. Які солі зумовлюють твердість води?
6. Як усунути карбонатну і некарбонатну твердість води?

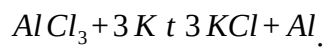
## Тема 13. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГРУПИ Al і Si

### 13.1. Алюміній та його сполуки

Алюміній (Al) – найпоширеніший в земній корі метал 8мас.%. У природі зустрічається у вигляді мінералу корунду– оксид алюмінію шаруватої будови, по твердості близький до алмазу. Прозорі різновиди корунду – дорогоцінне каміння (рубін, сапфір), непрозорі – абразивний матеріал (наждак).

У земній корі алюміній зустрічається лише у складі сполук. Основні природні мінерали алюмінію: боксити, склад яких можна приблизно виразити формулою  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , нефелін  $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , каолінит  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ , алуніт  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ .

Вперше алюміній добув Велер у 1827 р. дією металічного калію на хлорид алюмінію за високої температури:

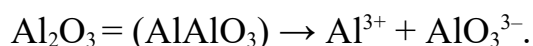


Тепер алюміній добувають з  $Al_2O_3$  електролітичним методом. Сировиною для отримання алюмінію є боксити (містять 32–60% глинозему  $Al_2O_3$ ). Оскільки температура плавлення чистого  $Al_2O_3 \sim 2050^\circ C$ , тому електролізу піддають суміш  $Al_2O_3$  з кріолітом  $Na_3AlF_6$ . Температура плавлення знижується до  $960^\circ C$ .

У розплаві електроліту, що містить кріоліт і глинозем, кріоліт повністю дисоціює на іони:

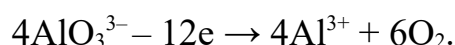


глинозем дисоціює частково згідно зі схемою:

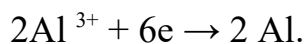


Електричний струм переноситься іонами  $Na^+$  та  $AlF_6^{3-}$ .

На аноді здійснюється окиснення  $\text{AlO}_3^{3-}$  за реакцією:



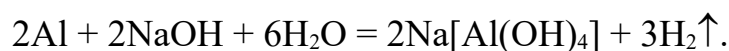
На катоді проходить відновлення катіонів  $\text{Al}^{3+}$ :



Зосередження в прикатодному просторі катіонів  $\text{Na}^+$  приводить до локального зростання концентрації алюмінату натрію  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ . У разі перемішування електроліту розподіл компонентів у його об'ємі вирівнюється. При цьому алюмінат натрію взаємодіє із фторидом алюмінію і забезпечує утворення кріоліту та глинозему. Процес одержання алюмінію передбачає такі стадії: підготовку сировини й вихідних матеріалів, електроліз і рафінування металу.

Алюміній – сріблястий метал. За звичайної температури на повітрі він дуже швидко покривається тонким щільним шаром оксиду, який запобігає подальшому окисненню алюмінію. Якщо порушити цей шар, то алюміній швидко окиснюється. Незважаючи на те що стандартний потенціал алюмінію дорівнює  $-1,76\text{ В}$ , алюміній не витісняє водень із води внаслідок утворення на його поверхні щільного шару гідроксиду  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Хлоридна й розведена сульфатна кислоти легко розчиняють алюміній, особливо за нагрівання. Холодна нітратна кислота не розчиняє алюміній, а пасивує його. Після занурення в нітратну кислоту алюміній не взаємодіє ні з хлоридною, ні з розведеною сульфатною кислотами, оскільки на поверхні алюмінію утворюється щільний шар оксиду, який запобігає його подальшому окисненню.

Алюміній легко розчиняється в лугах з утворенням гідроксосолей:



Амфотерний гідроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$  взаємодіє з лугами, утворюючи солі – гідроксоалюмінати, а з кислотами – утворює солі алюмінію. Гідроксид алюміній є добрим адсорбентом. Солі алюмінію, утворені сильними кислотами, у водних розчинах унаслідок гідролізу мають кисле середовище. Деякі солі слабких кислот, наприклад  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , у водних розчинах повністю гідролізують.

За дії на алюміній водних розчинів лугів шар оксиду розчиняється й утворюються алюмінати – солі, що містять алюміній у складі аніону:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – тетрагідроксоалюмінат натрію.

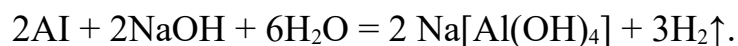
Алюміній, втративши захисну плівку, взаємодіє з водою з виділенням водню:



Гідроксид алюмінію реагує з надлишком лугу, утворюючи тетрагідроксоалюмінат натрію:



Сумарне рівняння розчинення алюмінію у водному розчині лугу:



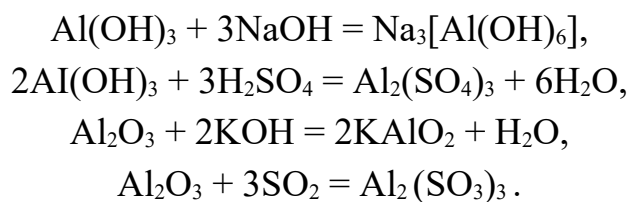
Алюміній застосовується для виробництва сплавів для ракетної техніки, в авіа-, авто-, судно- та приладобудуванні, у виробництві посуду, кабелів, хімічної апаратури, конденсаторів.

Алюміній застосовується для алетування (насичення поверхні сталевих і чавунних виробів алюмінієм) із метою захисту поверхні від окиснення за сильного нагрівання. У металургії алюміній застосовується для добування кальцію, барію, літію і інших металів методом алюмініотермії.

Оксид алюмінію –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (глинозем) зустрічається в природі в кристалічному стані, утворюючи мінерал корунд. Корунд має високу твердість (за шкалою Мооса  $\approx 9,95$ ). Застосовується для виготовлення абразивних інструментів, а корунд мікронних зернистостей до 7 мкм – для створення суспензій для фінішної обробки поверхонь деталей (полірування).

Прозорі кристали  $\text{Al}_2\text{O}_3$  забарвлені в червоний або синій колір (дорогоцінне каміння) – рубін і сапфір. Їх використовують не тільки як прикраси, а для технічних цілей, деталей точних приладів, каменів у годинниках. Кристали рубінів із домішками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  застосовують для

виробництва квантових генераторів – лазерів.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мають амфотерні властивості.



Солі алюмінію (алюмінати) підлягають гідролізу, утворюючи основні солі або середні за повного гідролізу. Алюмінати  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  використовуються для очищення води та виробництва паперу,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – для дублення шкір, у фарбувальній промисловості.

### 13.2. Силіцій та його сполуки

Силіцій – один із найпоширеніших елементів у земній корі (28,2%).

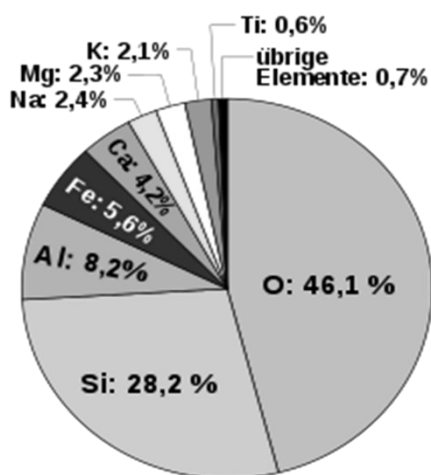
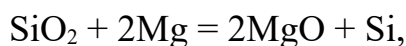


Рис. 13.1. Поширення елементів у земній корі

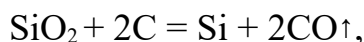
Посідає друге місце після кисню (рис. 13.1). У природі він трапляється лише у сполуках. Мінерали класу силікатів найбільш поширені в земній корі. Вони становлять третину її в мінералогічному і близько 85% в масовому відношенні. Відомо близько 800 видів мінералів: у вигляді діоксиду силіцію  $\text{SiO}_2$ , силікатної кислоти та її солей (силікатів).

Вільний силіцій отримують прожарюванням діоксиду силіцію з магнієм:



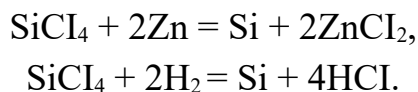
утворюється аморфний силіцій.

У промисловості силіцій добувають в електричних печах за реакцією:

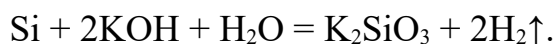


містить 2–5% домішок.

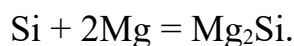
Чистий силіцій отримують відновленням газоподібного  $\text{SiCl}_4$  цинком або воднем:



Чистіший продукт добувають зонною плавкою. Силіцій малоактивний, під час нагрівання реагує з киснем, галогенами та сульфуром. Кислоти, крім суміші флуоргیدрогенової і нітратної, не діють на силіцій, але луги енергійно з ним реагують, утворюючи солі силікатної кислоти:



З металами Si утворює силіциди:



### **Діоксид силіцію $\text{SiO}_2$**

У природі зустрічається у вигляді кварцу. Прозорі безбарвні кристали кварцу, які мають форму шестигранних призм із шестигранними пірамідами на кінцях, називаються гірським кришталем. Гірський кришталь, забарвлений домішками в ліловий колір, називається аметистом, а в буруватий – димчатим топазом. Одним із різновидів кварцу є оксид силіцію(IV). До дрібнокристалічних різновидів оксиду силіцію належать агат і яшма. Кварц входить до складу багатьох гірських порід (граніт, гнейси).

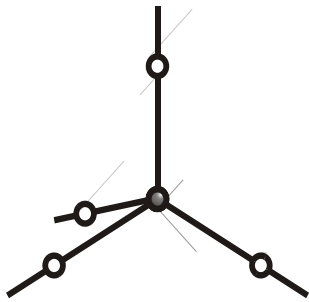
З дрібних зерен оксиду силіцію складається звичайний пісок. Чистий пісок має білий колір, забарвлений домішками має жовтий або червонуватий колір. Аморфний  $\text{SiO}_2$  зустрічається в природі дуже мало (трепел, кідельгур) на дні морів.

Структура  $\text{SiO}_2$  складається з групи атомів у формі тетраедра  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , у якому кожний атом силіцію з'єднаний із чотирма атомами оксигену. Атом силіцію розташований у центрі тетраедра, а атоми оксигену – у вершинах і з'єднані із силіцієм ковалентними зв'язками. Ковалентні зв'язки Si–O мають значну полярність і відіграють головну роль у силікатах. Як у  $\text{SiO}_2$ , так і у силікатах, іони  $\text{O}^{2-}$  використовують свою одну в-

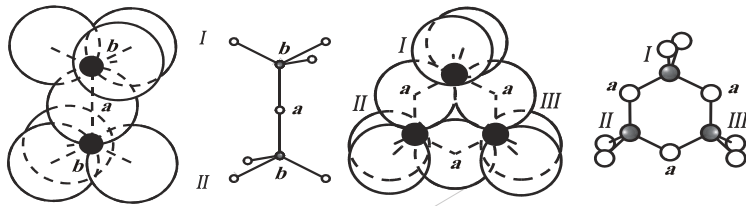
алентність на зв'язок із силіцієм, а другу – або на зв'язок з іншим атомом силіцію, або на зв'язок з атомом металу. Усі силікати за класифікацією Махачки – Бреґга і В.С.Соболева можуть бути розподілені на ряд груп.

До першої самої простої групи належать силікати, до складу яких входять ізольовані тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Така кристалічна структура називається острівною.

Приклади: ортосилікати мангану, заліза, цинку, берилію і алюмінію (загальна формула  $\text{Me}_2[\text{SiO}_4]$ ). Природні мінерали сімейства: граніту, олівіну і силіманіту. У центрі – тетраедра розташований атом силіцію. На рівних відстанях від нього й один від одного розташовані атоми кисню. Чотири вільні валентності, які має подібний радикал, використовуються для приєднання відповідної кількості атомів металу.

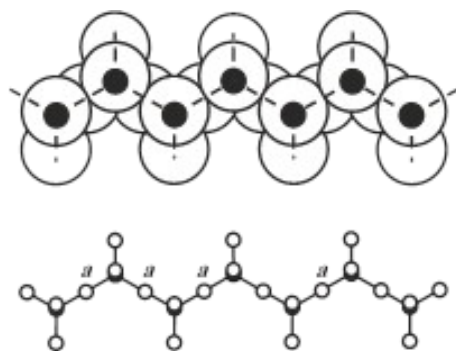


До другої групи належать силікати, до складу яких входять групи тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , які характеризуються аніонами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ . Кожний із

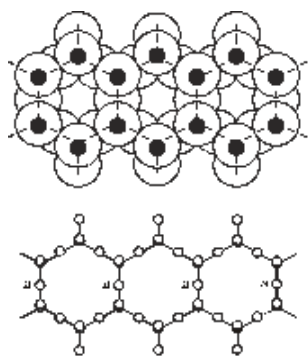
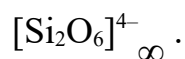


наведених радикалів складається із двох, трьох і шести тетраедрів.

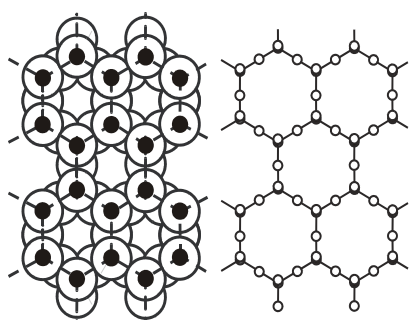
Такі групи можна розглядати як складні кислотні радикали. Приклад: двокальцієвий алюмосилікат  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .



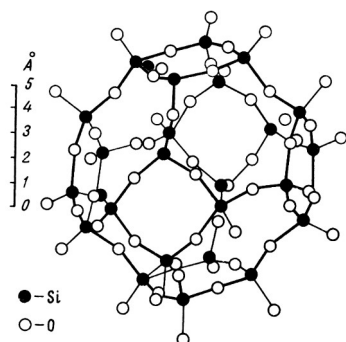
Третя група силікатів називається ланцюжковою. Вона характеризується тим, що два іони кисню *a* зв'язують між собою велику кількість тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , утворюючи ланцюжок. Подібні ланцюжки можуть приєднувати до своїх кінців необмежене число тетраедрів. Атоми металу приєднуються до бокових сторін ланцюжка. Оскільки ланцюжкова структура належить до групи нескінченних структур, то формулу радикала такої структури можна записати так:



Силікати четвертої групи мають стрічкову структуру, яка являє собою з'єднання двох ланцюжків, що складаються з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Ці ланцюжки з'єднуються між собою за допомогою спільних для суміжних тетраедрів іонів оксигену *a*. Формулу радикала такої структури можна записати як  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}^{6-}$ .

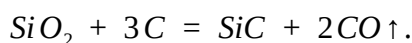


Силікати п'ятої групи мають листову (шарувату) структуру, яка характеризується тим, що кожний тетраедр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  трьома іонами оксигену з'єднується з трьома такими ж прилеглими тетраедрами. З'єднані між собою тетраедри утворюють нескінченну, розташовану в одній площині, листову структуру. Формула радикала –  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_{\infty}^{4-}$ .



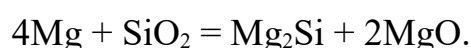
До шостої групи належать силікати з каркасною структурою, яка характеризується зв'язком між окремими тетраедричними групами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  за допомогою чотирьох загальних іонів оксигену. Всі іони оксигену в такій структурі з'єднують тетраедри один з одним у просторі. Сама міцна структура. У природі більш поширені алюмосилікати, тобто сполуки силіцію, що містять алюміній. До них належать польові шпати, слюди, каолін та ін.

Кислоти, крім флуоргیدрогенової, не діють на діоксид кремнію.  $\text{SiO}_2$  плавиться за  $t = 1610^\circ\text{C}$ , утворюючи скло. Під час нагрівання в електричних печах із суміші піску й коксу утворюється карбід силіцію  $\text{SiC}$  (карборунд):

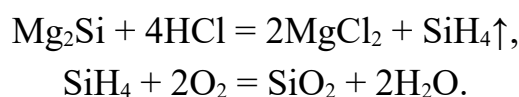


Карборунд ( $\gamma = 3,2 \text{ г/см}^3$ ) темно-сірого кольору, дуже твердий, схожий на алмаз, у якого половина атомів карбону заміщена силіцієм, застосовується для виготовлення шліфувальних кругів, брусків, шліфувального паперу, для виготовлення підлог у цехах, переходах, на вокзалах. Суміш порошків карборунду та силіцію застосовують для виготовлення стрижнів для електричних печей.

За високої температури оксид силіцію вступає в реакцію з багатьма металами, утворюючи силіциди:

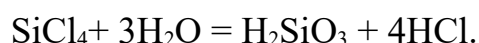
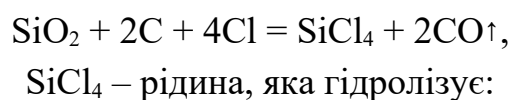


Із силіцидів добувають газ (силан), який загоряється самочинно на повітрі:



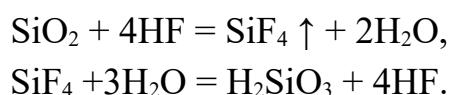
Силан  $\text{SiH}_4$  використовується для отримання дуже чистого діоксиду силіцію, з якого одержують силіцій.

Хлорид силіцію  $\text{SiCl}_4$  добувають нагріванням суміші діоксиду силіцію з вугіллям у струмені хлору:



$\text{SiCl}_4$  застосовується для синтезу кремнійорганічних сполук.

За взаємодії флуоргідрогену з діоксидом силіцію утворюється безбарвний із різким запахом газ ( $\text{SiF}_4$ ).



Флуоргідроген взаємодіє з  $\text{SiF}_4$  з утворенням гексафлуорсилікатної кислоти:



Сумарний процес:



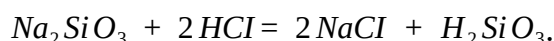
За силою гексафлуорсилікатна кислота близька до сульфатної  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Солі гексафлуорсилікатної кислоти (флуорсилікати) здебільшого розчинні у воді, вони застосовуються як складова для виробництва цементів та емалей. Розчинні флуорсилікати магнію і алюмінію роблять поверхню будівельного матеріалу водонепроникною (гідрофобною).

У будівництві  $\text{SiO}_2$  застосовується для виробництва скла, цементів, абразивів, звукозаписувальної та звуковідтворювальної апаратури, для генераторів ультразвукових коливань.

### Силікатні кислоти та їх солі

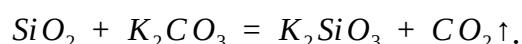
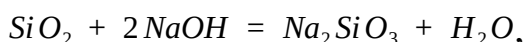
$\text{SiO}_2$  – кислотний оксид. Йому відповідають слабкі, малорозчинні у воді кислоти загальною формулою  $x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ . У вільному стані виділено ортосилікатну  $\text{H}_2\text{SiO}_4$ , метасилікатну  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  і кілька інших кислот. Оскільки  $x$  і  $y$  можуть приймати значення чисел натурального ряду, в природі існує величезне розмаїття солей цих кислот, об'єднаних загальною назвою силікати.

Силікатні кислоти отримують дією сильної кислоти на силікат натрію:

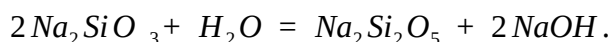


Якщо з кислоти видалити воду, утворюється біла, тверда маса (силікагель), який використовується як адсорбент.

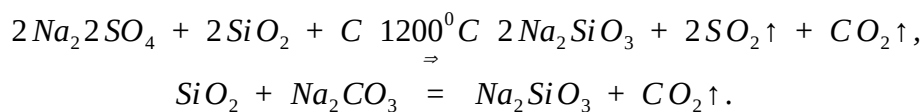
У воді розчиняються тільки силікати натрію і калію, які утворюються в разі сплавлення діоксиду силіцію з лугами або карбонатами калію і натрію (за температури 1300–1400°C):



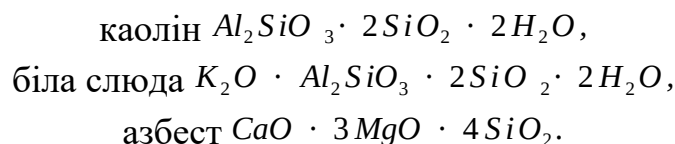
$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{K}_2\text{SiO}_3$  підлягають гідролізу за реакцією:



Силікати натрію і калію дістали назву розчинного скла, а їх водні розчини називають рідким склом. Рідке скло можна отримати також за реакціями:

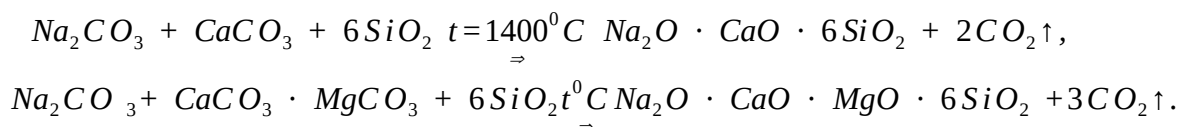


Рідке скло застосовуються для виготовлення кислототривкого цементу, для штукатурки, для просочування тканин, виготовлення вогнетривких фарб по дереву, для зміцнення слабких ґрунтів, як прискорювач твердіння бетонів. До природних силікатів належать польові шпати, слюди, глини, азбест, тальк та гірські породи: граніт, гнейс, базальт, сланці. Коштовне каміння: ізумруд, топаз, аквамарин, є також кристали природних силікатів. Найважливіші природні силікати:



Найважливіші із силікатів, що містять алюміній (алюмосилікати), – польові шпати, наприклад ортоклаз  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . До алюмосилікатів належать також слюди, які розколюються на тонкі, гнучкі листочки. З кристалів кварцу, польового шпату і слюди складаються найпоширеніші гірські породи – граніти та гнейси.

Слюду й азбест використовують як електроізоляційні та теплоізоляційні матеріали. За високих температур виготовляють скло в печах під час сплавлення соди, вапняку й піску:



У разі заміні соди на поташ отримують вогнетривке скло:



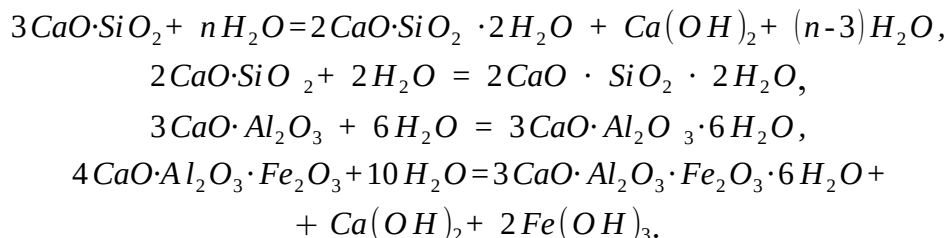
Під час виготовлення скла домішки в складі піску забарвлюють його в різні кольори:  $\text{Cu}^{+2}$  – зелений,  $\text{Fe}^{+2}$  – коричневий,  $\text{Co}^{+2}$  – фіолетовий.

Кварцове скло пропускає ультрафіолетове випромінювання, воно являє собою чистий пісок без домішок. Віконне скло ультрафіолет не пропускає. Заміною соди на поташ і з добавкою оксиду п्लумбуму отримують кришталь.

Витягуванням розплавленого скла через вузькі отвори (фільтри) отримують тонкі нитки (2–10 мкм) (скляне волокно). Склотканина негорюча, має тепло-, електро- і звукоізоляційні властивості, хімічно стійка.

Поєднання скловолкна із синтетичними смолами дає змогу отримати матеріал – склопластик, який у 3–4 рази легший за сталь, але не поступається їй за міцністю. З нього виготовляють труби, які не кородують і витримують дуже великі тиски. Застосовують в автомобільній, авіаційній, суднобудівельній і будівельній промисловості.

Оксид силіцію(IV) входить до складу портландцементу. Складові портландцементу підлягають гідратації:



### Запитання для самоконтролю

1. Які основні мінерали кремнію та алюмінію є в природі? Які хімічні елементи зустрічаються частіше та рідше за них?

2. Як виготовляють чистий алюміній і чому цей процес відрізняється від виробництва сталі?

3. Напишіть рівняння реакцій, що демонструють амфотерні властивості оксиду та гідроксиду алюмінію.

4. Які сполуки утворює силіцій з воднем і галогенами?

5. Що таке рідке скло і як воно використовується в будівництві?

6. Що таке ситали і як вони виготовляються?

7. Що таке будівельні керамічні матеріали та як їх виготовляють?



## Тема 14. ОСНОВИ ХІМІЇ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

### 14.1. Загальна характеристика в'язучих речовин

Вужчі, зв'язувальні речовини – це речовини, що мають властивість скріплювати, склеювати тверді матеріали й тужавити з утворенням міцного каменю, зв'язуючи зерна піску, гравію, щебеню під час хімічного або фізичного процесу.

В'язучі речовини найбільш широко застосовуються в будівництві для виготовлення розчинів і бетонів, різних будівельних виробів і конструкцій, які використовують для зведення будівель і споруд.

В'язучі речовини поділяються на органічні (бітуми, клеї, полімери, дьогті, пеки, асфальт) і неорганічні або мінеральні (вапно, цемент, гіпс, рідке скло та ін.).

В'язучі речовини класифікують за: хімічним складом (вапняні, магнезійні, силікатні, фосфатні та ін); речовинним складом (гіпсові, шлакові, портландцементні та ін); визначальними технологічними операціями (випалювальні, безвипалювальні); характерними властивостями (швидкотверднучі, високоміцні, кислотостійкі та ін).

У будівництві й архітектурі в'язучі речовини зазвичай є неорганічними, тобто мінеральними, сполуками.

Мінеральні в'язучі речовини – це порошкоподібні матеріали, які в разі змішування з водою, водними або іншими розчинами можуть утворювати тістоподібну суміш, яка із часом перетворюється на кам'яне тіло.

Однією з найважливіших властивостей в'язучих речовин є їх здатність зв'язувати гетерогенні неорганічні й органічні матеріали у єдиний міцний моноліт за допомогою адгезії.

Мінеральні в'язучі речовини поділяються на гідравлічні та повітряні.

Гідравлічні в'язучі здатні продовжувати твердіти та зберігати міцність на повітрі й воді після попереднього твердіння на повітрі. До цього класу в'язучих належать гідравлічне вапно, усі види цементів: портландцемент, римський цемент, глиноземний, алюмінатний, шлаковий цемент.

Повітряні (повітряні) в'язучі здатні тверднути й довго зберігати міцність тільки на повітрі. До цього класу в'язучих належать гіпсові та магнезіальні в'язучі, антерне вапно, розчинне скло.

Для характеристики властивостей в'язучих використовують такі показники та терміни:

*хімічний склад в'язучих речовин* визначається за допомогою дослідів аналітичної хімії. Найважливішим в аналізі в'язучих речовин є визначення вмісту таких оксидів: CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>;

*мінеральний склад в'язучих речовин* визначається за допомогою набору різних методів аналізу: аналітичної хімії, рентгенофазового аналізу, диференційно-термічного аналізу (ДТА), інфрачервоної електроскопії тощо;

*ступінь (тонкість) помелу* є характеристикою дисперсності порошку матеріалу, яка виражається масовою часткою у відсотках від залишку порошку на контрольних ситах;

*питома поверхня* – це характеристика, яка пов'язана з розміром частинок порошку й визначається в м<sup>2</sup>/кг;

*водопотреба* – це маса води у відсотках до маси в'язучого, яка використовується для замісу для набуття тістом відповідної пластичності;

*тужавлення в'язучих речовин* – це перехід в'язкої пластичної системи у тверду. Початком тужавлення вважається час від моменту змішування порошку з рідиною до моменту втрати сумішшю рухливості зі збереженням пластичності; закінченням тужавлення вважається час від моменту замішування до моменту переходу системи у тверде тіло;

*твердіння* – мимовільний необоротний фізико-хімічний процес взаємодії в'язучого з водою або водним розчином солі, що призводить до утворення пластичного тіста, яке із часом перетворюється на штучний камінь. Рушійною силою затвердіння є хімічна взаємодія мінералів в'язучого з водою з утворенням нових фаз кристалогідратів;

*швидкість твердіння* – це час, необхідний для досягнення необхідної міцності. Твердіння гашеного вапна триває роками й десятиліттями. У гіпсових в'язучих воно здійснюється за дві години. За швидкістю твердіння цементи поділяються на звичайні та швидко-

тверднучі з нормуванням міцності, що відповідає терміну 7 і 28 діб; 2 і 28 днів;

*стійкість у різних умовах експлуатації* – це здатність тривалий час контактувати з прісною або мінералізованою водою, лугами, кислотами без істотної втрати міцності й ваги в'язучих виробів або протидіяти руйнівній дії високої температури, поперемінного замерзання й розморожування.

## 14.2. Повітряне будівельне вапно

Це продукт, який отримують із вапняку та вапняково-магнезійних карбонатних порід шляхом випалу для отримання переважно оксиду кальцію.

Якість повітряного вапна оцінюють за різними показниками, але основним із них є вміст у ньому оксиду кальцію і магнію (активність вапна). Чим вищий їх вміст, тим вища якість вапна. Залежно від вмісту оксиду магнію розрізняють такі види повітряного вапна: кальцієве зі вмістом MgO не більше ніж 5%, магнезійне – з 5–20% MgO і доломітове зі вмістом MgO від 20 до 40%.

Вапно, що використовується для автоклавних продуктів, не повинно містити понад 5% оксиду магнію. Активність високоякісних сортів повітряного вапна досягає 93–97%. Вапно відрізняється швидкістю гасіння. Швидкість гасіння – це час від моменту змішування вапна з водою до досягнення максимальної температури й початку її зниження.

Для виробництва повітряного вапна використовують вапняково-магнезійні карбонатні породи: мармуроподібний вапняк, кристалічний щільний вапняк, крейду, вапняковий туф, вапняк черепашник, доломіт. Мармур є найчистішою сировиною, але його рідко використовують для виробництва вапна.

Найважливішою технологічною операцією у виробництві повітряного вапна є випал. При цьому відбуваються фізико-хімічні процеси, що визначають якість вапна. Метою спалювання є максимально можлива термічна дисоціація  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  на  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  і  $\text{CO}_2$  з оптимальною мікроструктурою частинок.

Реакція розкладання (декарбонізації) основного компонента вапняку, карбонату кальцію, проходить за такою схемою:



Теоретично для карбонізації 1 моля  $\text{CaCO}_3$  потрібно 179 кДж теплоти.

Процес термічної дисоціації карбонату кальцію є оборотним. Напрямок цієї хімічної реакції залежить від температури процесу парціального тиску вуглекислого газу.

Оскільки  $\text{CaO}$  і  $\text{CaCO}_3$  за своєю природою перебувають у твердому стані і їх концентрація є постійною величиною, константа дисоціації залежить суто від концентрації вуглекислого газу. Це можна показати через парціальний тиск газу. Отже, у системі динамічна рівновага, що встановлюється за парціального тиску  $P_{\text{CO}_2}$ , визначеного для кожної температури, не залежить від кількості карбонату кальцію та оксиду кальцію. Цей рівноважний тиск  $P_{\text{CO}_2}$  називається тиском дисоціації.

Дисоціація  $\text{CaCO}_3$  можлива лише за умов, коли тиск дисоціації перевищує парціальний тиск  $\text{CO}_2$  у навколишньому середовищі.

За звичайних температур розпад карбонату кальцію неможливий. Процес термічної дисоціації починається повільно у вакуумі за температури  $600^\circ\text{C}$ . З подальшим підвищенням температури дисоціація  $\text{CaCO}_3$  прискорюється.

Так, за температури  $880^\circ\text{C}$  тиск дисоціації досягає 0,1 МПа, що перевищує зовнішній атмосферний тиск, тому розкладання карбонату кальцію у відкритому просторі відбувається інтенсивно.

Це явище можна умовно порівняти з інтенсивним виділенням пари з усього об'єму води (кипінням), якщо тиск насиченої пари над водою стає рівним зовнішньому тиску.

За температури понад  $900^\circ\text{C}$  підвищення температури на кожні  $100^\circ\text{C}$  прискорює процес декарбонізації у 30 разів, що відповідає правилу Вант-Гоффа про вплив температури на швидкість хімічної реакції.

Розпад  $\text{CaCO}_3$  відбувається не відразу у всій масі гранули, а починається з поверхні й поступово просувається до середини. Швидкість руху зони термічної дисоціації залежить від температури випалу: за  $800^\circ\text{C}$  швидкість руху зони дисоціації становить 2 мм, за  $1100^\circ\text{C}$  – 14 мм на годину, тобто в 7 разів швидше.

У виробництві оптимальна температура випалу  $\text{CaCO}_3$  перебуває в діапазоні  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ .

Незважаючи на те що згідно з другим законом термодинаміки з підвищенням температури технологічного процесу підвищується ефективність використання палива, усе ж випал вапна не дозволяється проводити за температури понад 1250°C.

Якість будівельного повітряного вапна залежить не тільки від вмісту в ньому оксидів кальцію і магнію, а й від структури отриманих сполук, яка визначається розміром і формою кристалів CaO і MgO, а також розміром пори та їх розподілом у масі речовини. Декарбонізація вапняку за низьких температур (800–850°C) призводить до утворення оксиду кальцію у вигляді губчастої структури, що складається з кристалів розміром 0,2–0,3 мкм, які ніби пронизані надто тонкими капілярами розміром близько  $8 \times 10^{-3}$  мкм. Питома поверхня такого вапна досягає 50 м<sup>2</sup>/г, що теоретично сприяє швидкій реакції з водою. Насправді цього не відбувається, і причина в тому, що вода надто повільно рухається через такі маленькі капіляри.

Підвищення температури до 900–1000°C призводить до збільшення розмірів кристалів CaO зі зменшенням питомої поверхні до 5 м<sup>2</sup>/г, що має негативно позначитися на реакційній здатності речовини. Але висока пористість у масі готових виробів створює передумови для швидкого проникнення води в об'єм вапняних грудок. Хоча прожарювання за більш високих температур призводить до збільшення кристалів CaO, питома поверхня зменшується внаслідок усадки, що сповільнює реакцію з вапном. Випалювання призводить до утворення 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> внаслідок взаємодії отриманого оксиду кальцію з домішками, які завжди присутні в сировині CaCO<sub>3</sub> (вапняк класу А має 5% домішок, клас Б і класу В – 18%, а клас С має 18 і 50% відповідно).

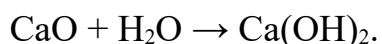
Присутні новоутворення у вапні негативно впливають на якість розчину та продукції. Запізніле гасіння такого вапна, яке протікає вже у виробках, створює умови для їх руйнування. Тому найкращим буде вапно, яке випалюють за такої температури, яка забезпечує повний розпад вапняку й економію палива.

Вибір оптимальної температури випалювання вапна залежить від домішок карбонату магнію в сировині. На відміну від карбонату кальцію MgCO<sub>3</sub>, під час нагрівання розпадається за більш низької температури: початок близько 400°C і повністю термічна дисоціація закінчується в межах 600–650°C.

Реакційна здатність вапна і MgO стає меншою з підвищенням температури прожарювання. Уже за 1200°C утворюється сильно обпалений оксид магнію, який називається периклазом, що не має в'яжучих властивостей. Досить активний оксид магнію отримують під час випалювання доломітів або вапняків з високим вмістом магнезиту за температури 850–950°C. Тому вапно, випалене за вищої температури, ніж це потрібно для розкладання MgCO<sub>3</sub>, гаситься повільно й характеризується нерівномірністю зміни об'єму.

Випалювання вапна здійснюється за допомогою різних печей: шахтних, обертових, з киплячим шаром, зі спеціальними ґратами.

Наступною технологічною операцією буде гасіння вапна. Оксиди кальцію і магнію за взаємодії з водою перетворюються на гідроксиди:



Цей процес є спонтанним і цілком можливим, оскільки вихідна сполука CaO утворюється внаслідок ендотермічної реакції. У процесі гасіння вапна виділяється значна кількість тепла, що становить 65кДж/моль, або 160 кДж на 1 кг оксиду кальцію.

Реакція гасіння вапна є оборотною і залежить від температури та парціального тиску H<sub>2</sub>O. Процес дегідратації можливий уже за температури 300–350°C, причому CaO, що утворюється, повторно гаситься не повністю й повільно. Цьому можна запобігти, додавши воду. Для гасіння вапна доцільно забезпечити температуру 60–80°C, щоб уникнути перегріву матеріалу й інтенсивного процесу взаємодії CaO з водою.

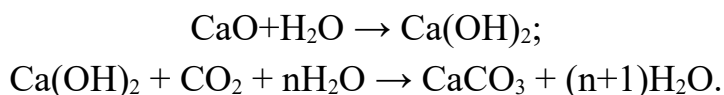
Вважають, що в разі гашення вапна спочатку у воді розчиняється оксид кальцію, а потім із перенасиченого розчину випадає осад гідроксиду кальцію. Також можливе гашення парою. У цьому випадку молекули води безпосередньо приєднуються до молекул оксиду кальцію, отже, це твердофазна реакція. Високо- і низькотемпературне випалене вапно гідратують різними способами. У першому випадку вапно реагує з водою в рідкій фазі з переходом оксиду кальцію в розчин. У другому випадку завдяки тому, що вапно має високу пористість (до 65%), CaO гідратується всередині гранул. Таким чином, на процес взаємодії вапна з водою впливають температура випалення, агрегатний стан води й умови

гасіння, а температура на процес має суперечливий вплив. З одного боку, підвищення температури знижує розчинність  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і на зернах вапна, які ще не прореагували, утворюється плівка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , але з іншого боку, дифузія води через ці плівки стає швидше. Отже, з підвищенням температури на  $10^\circ\text{C}$  швидкість гашення збільшується вдвічі.

Одноїменні іони негативно впливають на розчинність  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . На процес гашення впливають також добавки  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HNO}_3$  та ін. Вони утворюють із вапном малорозчинні речовини, які осідають на частинках вапна у вигляді важкопроникних для води плівок, що уповільнюють гашення. До них належать сульфати, фосфати й оксалати.

Гашене вапно, змішане з кварцовим піском та іншими дрібними заповнювачами, використовують для виготовлення розчинів, що повільно твердіють.

У разі змішування з водою твердіння гашеного вапна здійснюється двома шляхами: кристалізація гідроксиду кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  під час висихання вапняних розчинів (гідратне твердіння) і подальша його карбонізація (карбонатне твердіння). Вони можуть проявлятися такими реакціями:



Утворений карбонат кальцію зростається з кристалами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , зміцнює вапняний розчин і подвоює його водостійкість.

У разі використання автоклавної обробки можлива реалізація іншого виду твердіння – гідросилікатного, яке відбувається під тиском  $0,9\text{--}1,6$  МПа, що відповідає температурі  $174,4\text{--}200^\circ\text{C}$ . Розчинність  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  швидко знижується зі зниженням температури, водночас розчинність  $\text{SiO}_2$  різко зростає, починаючи з  $150^\circ\text{C}$ . За таких умов утворюються гідросилікати кальцію з формулами  $(0,8 - 1,5) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5\text{--}2,0)\text{H}_2\text{O}$ .

За тривалої обробки в автоклаві утворюється мінерал тоберморит  $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , що забезпечує високу міцність і довговічність виробів.

Реакція кварцового наповнювача з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  можлива за нормальних умов, але для цього використовують аморфний кремнезем, шлак, золу, шамот і навіть кварцовий пісок дрібного помелу.

Під час обробки в автоклавах міцність виробів спочатку підвищується, а потім, за тривалого запарювання, починає знижуватися. На початку запарювання збільшення міцності вапняно-кремнеземних виробів визначається інтенсивним утворенням високодисперсних частинок гідросилікату кальцію, які мають значні в'язучі властивості. Але із часом швидкість появи гідросилікатів згасає через тому, що реакція гетерогенна й новоутворення заважають взаємодії  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{SiO}_2$ . З іншого боку, паралельно відбувається процес збільшення розмірів кристалів гідросилікату, що призводить до зменшення площі контакту між ними та зниження міцності виробів.

Таким чином, як бачимо, навіть таке відносно просте в'язуче, як вапно, має багато аспектів практичного застосування, які обов'язково потрібно враховувати.

### 14.3. Гіпсові в'язучі речовини

Гіпсові в'язучі найбільш ефективні в техніко-економічному відношенні. Це пов'язано з відносно низькими енергетичними затратами, повною механізацією і автоматизацією технологічного процесу. Вони є типовим прикладом повітряних в'язучих речовин.

Гіпсовими в'язучими речовинами називають порошкоподібні матеріали, які складаються з напівводного гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , що отримують випалюванням гіпсового каменю  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  за температури  $120\text{--}160^\circ\text{C}$ . За таких умов отримують  $\beta$ -напівводний сульфат кальцію (гіпсове в'язуче  $\beta$ ).

У разі термічної обробки двоводного гіпсу в середовищі пари під тиском в автоклавах або водних розчинах утворюється  $\alpha$  – напівводний сульфат кальцію (гіпсове в'язуче –  $\alpha$ ), який складається з крупних та щільних кристалів, що характеризуються зниженою водопотребою порівняно з  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Це зумовлює щільну структуру затверділого  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  і як для гіпсу високу міцність. Високо випалювані гіпсові в'язучі речовини виготовляють випалюванням гіпсового каменю за високої температури ( $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) з подальшим помелом продукту. За такої температури гіпс майже повністю зневоднюється, а деяка кількість  $\text{CaSO}_4$  піддається термічній дисоціації з утворенням  $\text{CaO}$ , що активізує хімічну взаємодію

в'язучої речовини з водою. Таку в'язучу речовину називають естрих-гіпс, вона характеризується повільним тужавленням і твердінням. Водопотреба такого гіпсу становить 28–32%. Порівняно з іншими в'язучими речовинами він відрізняється високими водо- та морозостійкістю, залишаючись при цьому повітряною в'язучою речовиною.

Твердіння гіпсових в'язучих речовин відбувається внаслідок розчинення напівводного сульфату кальцію і появи насиченого розчину, в якому відбувається реакція гідратації з утворенням двоводного сульфату кальцію:



Згідно з теорією А.Ле Шательє, під час змішування напівводного гіпсу з водою відбувається його розчинення з утворенням насиченого розчину. В розчині він взаємодіє з водою і переходить у двоводний. Оскільки розчинність  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  становить 8 г, а  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  лише 2 г на 1 л, то розчин стає пересиченим стосовно двогідрату. Тому виникають умови для утворення кристалів двоводного гіпсу і випадіння їх в осад.

Це, зі свого боку, приводить до зменшення концентрації напівгідрату в рідкій фазі і створює можливість для розчинення нових порцій цієї речовини та виникнення пересиченого розчину  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

У міру виділення з розчину все нових і нових кількостей двоводного гіпсу кристали його ростуть, переплітаються, зростаються й обумовлюють тужавлення та твердіння гіпсу. Руйнування структури твердіючого гіпсу приводить до різкого падіння його міцності.

За теорією А.А.Байкова процес твердіння напівводного гіпсу ділиться на три періоди.

У перший період, як тільки змішали гіпс із водою, розчиняється  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  і утворюється насичений розчин.

У другий період вода взаємодіє з напівводним гіпсом із прямим приєднанням її до твердої речовини.

В останній період частинки двогідрату колоїдних розмірів перекристалізуються з утворенням більших кристалів. Розчин твердне і зростає його міцність. У дійсності процеси розглянутих періодів зсуваються й накладаються один на одного.

Основні теорії твердіння напівводного гіпсу були розвинуті пізніше іншими вченими (як-от П.П.Будніков, П.А.Ребіндер і Є.Є.Сегалова), але в них є багато спільного з теоріями попередників.

Гідратація загальної маси напівводного гіпсу і кристалізація  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  практично закінчуються через 20–40 хвилин після замішування. Міцність гіпсу в міру висихання води значно збільшується, що пояснюється вже не гідратацією, а випаровуванням води. З розчину випадає двоводний гіпс, який сприяє зміцненню контактів між кристалічними зростками.

Вироби з  $\beta$ - і  $\alpha$ -напівводного гіпсу характеризуються великою довговічністю в сухих умовах і вогнетривкістю.

Варто зауважити, що сталева арматура в гіпсових виробках швидко руйнується.

#### 14.4. Магnezіальні в'язучі

До магnezіальних в'язучих речовин належать каустичний магnezит і каустичний доломіт. Після випалення й помелу це – порошок, головною складовою якого є оксид магнію  $\text{MgO}$  і відповідно  $\text{MgO}$  і  $\text{CaO}$ . Для прискорення твердіння їх замішують водними розчинами хлориду кальцію чи сульфату кальцію визначеної концентрації. Можливе використання розчинів  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  та ін.

Для отримання каустичного магnezиту використовують магnezит  $\text{MgCO}_3$ , який може бути в природі більш у кристалічному і менше в аморфному стані. Під час випалення відбувається процес термічної дисоціації:



Цей процес уже можливий за температури  $400^\circ\text{C}$ , коли тиск, утворений вуглекислим газом, стає рівним тиску навколишнього середовища. Практично для прискорення процесу випалення магnezиту проводять за температури понад  $600^\circ\text{C}$ , але не більше за  $800^\circ\text{C}$ . У табл. 14.1. наведені умови отримання магnezіальних в'язучих речовин.

Таблиця. 14.1

#### Умови отримання магnezіальних в'язучих речовин

Температура випалювання Сировини	Схема процесу при випалюванні	Різновид в'язучої речовини
650–750°C	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ ( $\text{MgO} \geq 15\%$ , $\text{CaO} \leq 2,5\%$ )	каустичний магnezит

750–850°C	$\text{MgCO}_3\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$	каустичний доломіт
900–1000°C	$\text{MgCO}_3\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$	магнезіальне вапно

За високих температур оксид магнію ущільнюється, перекристалізовується і втрачає здатність взаємодіяти не тільки з водою, але й з кислотами. Такий оксид магнію використовують для виготовлення вогнетривкої цегли.

Будівельні вироби, виготовлені з каустичного магнезиту з використанням хлориду магнію, характеризуються гігроскопічністю.

За В.В.Шелягиним, у разі взаємодії  $\text{MgO}$  з розчином хлориду магнію зростає швидкість хімічної реакції утворення  $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  або  $3\text{MgO}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  завдяки покращенню розчинності каустичного магнезиту.

Чим вища концентрація змішувачів, тим повільніше відбувається процес тужавлення і твердіння, але кінцева міцність більша. Однак застосування розчинів густиною понад  $1,3\cdot 10^3 \text{ кг/см}^3$  призводить до виникнення тріщин і утворення висолів. Каустичний магнезит швидко твердне. Через 7 діб його міцність перебуває у межах 90% від найбільшого значення.

На відміну від інших мінеральних в'язучих, каустичний магнезит дає високоякісні розчини та бетони не тільки з мінеральними, але й з органічними наповнювачами (як-от опілки, стружка, кістка).

Каустичний магнезит належить до повітряних в'язучих. У воді чи вологих умовах його міцність швидко падає.

Каустичний доломіт отримують випаленням доломіту  $\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$  за температури 600–700°C з подальшим помелом у кульових млинах. Він складається з оксиду магнію  $\text{MgO}$  і карбонату кальцію  $\text{CaCO}_3$ . Якщо термічна дисоціація доломіту відбувається за температури 750–850°C, то отримаємо доломітовий цемент, який складається з  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{CaCO}_3$ . За температурм 900–950°C отримують доломітове вапно, яке складається з оксидів магнію та кальцію.

Продукти випалення доломіту за температури 1400–1500°C використовують для виготовлення вогнетривких матеріалів.

Каустичний доломіт замішують водними розчинами  $\text{CaCl}_2$  або  $\text{MgSO}_4$ . Він відрізняється уповільненими строками тужавіння: початок

через 3–10годин, кінець – не раніше 8–20 годин, характеризується меншою міцністю і також належить до повітряних в'язучих матеріалів.

Бетони на основі каустичного магнезиту й каустичного доломіту руйнуються у воді внаслідок вимивання розчинної солі  $MgCl_2$ .

Каустичні магнезит і доломіт використовують для виготовлення ксилоліту, оріброліту, теплоізоляційних матеріалів.

Магнезіальні бетони з органічними заповнювачами мають високу ударну в'язкість.

## 14.5. Портландцемент

Портландцементом називають гідравлічну в'язучу речовину, яку отримують тонким помелом портландцементного клінкеру з гіпсом ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), активними й неактивними добавками.

Клінкер отримують випаленням до стікання тонко дисперсної суміші, що складається з вапняку, глини, сполук заліза, які забезпечують переважання високоосновних силікатів кальцію. Гіпс, що додають до клінкеру під час помелу, необхідний для регулювання терміну тужавіння. Це дає можливість створити технологічну паузу в часі від виготовлення розчину чи бетону до його використання.

Властивості портландського цементу визначаються насамперед якістю клінкеру. За допомогою добавок досягається підвищення корозійної стійкості, більш повне проходження хімічних реакцій, економія в'язучої речовини і загалом покращення якості бетону.

Хімічний склад портландського клінкеру визначають за спеціальною методикою. При цьому визначають кількість  $CaO$  зв'язаного і того, що перебуває у вільному стані, оксиду силіцію(IV), оксидів  $Fe_2O_3$  і  $Al_2O_3$ . Сумарний вміст їх становить 95–97%. До складу клінкеру в невеликих кількостях можуть входити  $MgO$ ,  $SO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$  та інші.

Вміст оксиду кальцію підвищує швидкість твердіння цементу та надає бетону високої кінцевої міцності, разом із тим несприятливо впливає на водостійкість будівельних виробів.

Цементи з підвищеним вмістом  $SiO_2$  у клінкері характеризуються більш подовженим часом твердіння й інтенсивно набирають міцності протягом довгого часу.

Оксид алюмінію сприяє швидкому тужавленню розчину. Надлишок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  погіршує водо-, морозо- і сульфатостійкість.

Оксид феруму(III) зменшує температуру спікання, збільшує корозійну стійкість.

Оксид магнію – небажана складова клінкеру, яка приводить до нерівномірності зміни об'єму бетону.

Оксид титану  $\text{TiO}_2$  поліпшує кристалізацію клінкеру, що веде до збільшення міцності, але надлишок (понад 5%) цього оксиду погіршує якість цементу.

Оксид мангану(III)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і оксид хрому(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  попадають у сировинну суміш разом із вторинними продуктами, наприклад, доменним шлаком замість глинистого компонента.

Якщо перший ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) не впливає істотно на властивості клінкеру, то  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в малих кількостях (0,1–0,3%) збільшує швидкість твердіння, але в кількості 1–2% гальмує цей процес.

Оксид фосфору(V)  $\text{P}_2\text{O}_5$  у кількості 0,2–0,3% збільшує міцність бетону, а понад 2% повністю зупиняє кристалізацію аліту  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , і міцність бетону різко знижується.

У цементному клінкері завжди присутні  $\text{K}_2\text{O}$  і  $\text{Na}_2\text{O}$ . Якщо сумарна їх кількість перевищує 1%, то розчини матимуть несталі строки тужавлення.

До складу цементного клінкеру входять чотири найважливіші клінкерні матеріали:

аліт (трикальцієвий силікат)  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ;

беліт (двокальцієвий силікат)  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ;

трикальцієвий алюмінат  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

целіт (чотирикальцієвий алюмоферит)  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Виробництво портландського цементу ділять на виготовлення найважливішої складової, тобто клінкеру та помелу його з добавками.

Для отримання клінкеру потрібного мінералогічного складу і якості сировини головними є ретельно розраховане співвідношення між вихідними речовинами потрібної дисперсності, однорідності сировинної суміші (шлам), правильність режиму випалення й охолодження. Виконання заданих параметрів забезпечить нормальний перебіг наступних технологічних процесів.

Застосовують три методи підготовки сировинної суміші з вихідних матеріалів: мокрий (подрібнення, помел, змішування сировини

відбуваються у водному середовищі), сухий (матеріали подрібнюються і змішуються в сухому стані).

Використання цього способу є доцільним у разі застосування однорідних за складом вапняку і глини вологістю 10–15%.

Комбінований спосіб передбачає підготовку суміші за мокрим методом, потім її зневоднення до вмісту води 16–18% і грануляція.

Кожен із цих методів має позитивні й негативні сторони. У водному середовищі полегшується подрібнення сировинних матеріалів, відбувається якісне змішування суміші, більш сприятливі умови праці, але витрати палива для випалення сировини за мокрого способу майже у 2 рази більші, а також потрібні обертові печі великої довжини.

У випадку використання сухого способу сировинні матеріали після подрібнення досушують.

На сьогодні як у нашій країні, так і за кордоном простежується тенденція до суміщення процесів тонкого подрібнення й помелу із сушінням.

Для випалення сировинної суміші як за мокрого, так і за сухого методу виробництва все частіше використовують обертові печі. Корпус печі – сталевий барабан великої довжини, поставлений із нахилом по довжині 3–4° на фундамент. На барабані закріплені бандажі, що опираються на роликові опори, і шестерня, за допомогою якої через електродвигун піч обертається. Частота обертання – 0,5–1,2 об/хв. Піч із середини обкладають (футерують). Вогнетривкі матеріали вибирають для цих цілей здебільшого з урахуванням температури в різних зонах печі. Обертova піч працює за такою схемою: сировинна суміш (шлам) зі шламбасейна перекачується насосом у розподільчий бак, який стоїть вище печі, а потім подається у піч. З протилежного боку подається паливо. Шлам, проходячи кріз піч, підлягає дії різної величини зростаючих температур, через що відбуваються фізичні і фізико-хімічні зміни й перетворення. Характер процесів, які відбуваються із сировинною сумішшю, визначається температурою. Обертovu піч, яка працює за мокрим способом, ділять на шість зон:

I – зона підсушування; починаючи від невисокої температури й закінчуючи температурою 700°C, відбувається інтенсивне випаровування води, шлам загущується, комкується;

II – зона підігріву; вигоряють можливі органічні домішки, відбувається дегідратація каолініту й утворюється каолінітовий ангідрид

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Із втратою гідратної води втрачається пластичність маси і комки руйнуються; температура матеріалу в кінці зони становить 700–800°C;

III – зона кальцинування; цей відрізок печі займає близько 20% її довжини; у цій зоні найбільша витрата тепла; за температури 900–1200°C завершується декарбонізація  $\text{CaCO}_3$ . Оксид кальцію  $\text{CaO}$ , що утворився, починає взаємодіяти з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$ .

Підвищенню інтенсивності реакцій у твердому стані сприяють тонкий помел сировини й ретельне перемішування компонентів. Унаслідок реакцій у твердому стані між  $\text{CaO}$  і продуктами розпаду глинистої складової утворюється  $\beta\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

IV – зона екзотермічних реакцій, у якій за температури близько 1300°C утворюються важливі для мінералогічного складу цементного клінкеру мінерали:  $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Утворення названих мінералів відбувається за значного виділення теплоти (до 420 кДж на 1 кг клінкеру), що веде до інтенсивного підвищення температури на 150–200°C;

V – зона спікання, яка займає 10–15% загальної довжини печі. За температури 1300–1450°C у цій зоні починається спікання матеріалів, унаслідок якого утворюється до 30% рідкої фази. Без рідкої фази неможлива була б реакція утворення найбільш важливого мінералу – аліту  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  завдяки взаємодії  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  і  $\text{CaO}$ , який залишився після утворення беліту, трикальцієвого алюмінату, целіту в попередніх реакціях.

Підвищення температури спікання сприятиме збільшенню коефіцієнта корисної дії печі, повному засвоєнню  $\text{CaO}$ , а з іншого боку призводить до погіршення якості аліту через занадто велике збільшення кристалів. Тому потрібно точно витримувати матеріал за оптимальної температури спікання;

VI – зона охолодження – це остання частина печі, яка займає 10–15% її довжини, де клінкер охолоджується до 1100–1000°C.

Нижче цієї температури кристалізуються  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , в'язкість рідкої фази збільшується і вона застигає у вигляді скла.

Залежно від швидкості охолодження змінюється не тільки вміст скловидної фази, а й розмір кристалів. Повільно охолоджений клінкер

вміщує великі кристали оксиду магнію, що призводить до нерівномірної зміни об'єму бетону.

Зазвичай з повільно охолодженого клінкеру отримують цемент меншої активності з погіршеною сульфатостійкістю, що пояснюється невеликим вмістом скловидної фази.

Завершальна технологічна операція виробництва портландцементу – помел клінкеру, тобто тонке подрібнення його з гіпсом, активними та іншими добавками.

Швидкість твердіння цементу, його міцність залежать не тільки від фазового та хімічного складу клінкеру, а й від ступеня його подрібнення. Рядовий портландцемент має питому поверхню 300 м<sup>2</sup>/кг, тоді як швидкотвердіючий – 450 м<sup>2</sup>/кг. Фізико-механічні показники цементу покращуються лише до питомої поверхні 700–800 м<sup>2</sup>/кг. Після цієї межі погіршується міцність, морозостійкість цементу і стає коротшим час його зберігання. Приріст питомої поверхні не завжди є однозначно економічно доцільним, тому що ще супроводжується перевитратою електроенергії.

Унаслідок змішування цементу з водою відбувається гідроліз аліту й гідратація клінкерних матеріалів, що призводить до тужавлення та твердіння цементного тіста з утворенням штучного каменю. Перехід клінкерних матеріалів у гідрати внаслідок реакцій гідролізу та гідратації є складним фізико-хімічним процесом.

Склад новоутворень визначається переважно хімічним і мінералогічним складом цементу, температурним режимом, співвідношенням твердої і рідкої фаз.

Трикальцієвий силікат (аліт) 3CaO·SiO<sub>2</sub> є найбільш важливим мінералом цементного клінкеру. Вміст його може бути в клінкері від 37 до 60%.

За звичайної температури й концентрації Ca(OH)<sub>2</sub> у рідкій фазі до 1,1г/л (у перерахунку на CaO) аліт з водою утворює гідросилікат такого складу: (0,8–1,5)CaO·SiO<sub>2</sub>·(1–2,5)H<sub>2</sub>O. Зі збільшенням концентрації Ca(OH)<sub>2</sub> у розчині зростає основність гідросилікату.

Вважається, що після закінчення процесу гідратації і гідролізу аліту утворюється кристалогідрат складу 3CaO·2SiO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O за реакцією:



Склад наведених продуктів реакції може змінюватися залежно від температури й часу обробки бетонних виробів в автоклавах.

Процес гідратації беліту відбувається повільно з утворенням таких самих продуктів, як у реакції з алітом, але в іншому співвідношенні:

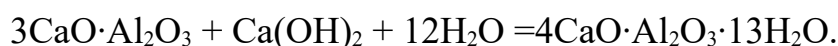


Кристали  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  значно крупніші. Хімічний склад гідросилікату змінюється із часом, співвідношення  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  при цьому збільшується.

Трикальцієвий алюмінат взаємодіє з водою за схемою:

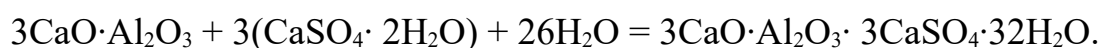


Оскільки вапно присутнє в портландцементі, а також утворюється за взаємодії аліту з водою, реакція гідратації трикальцієвого алюмінату відбувається таким чином:

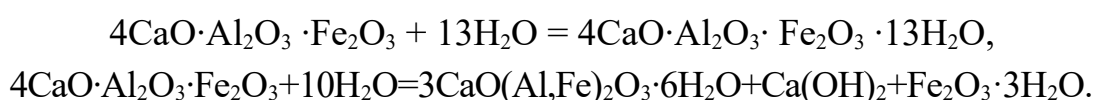


У випадку автоклавної теплової обробки бетону утворюється інша сполука:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Під час помелу цементного клінкеру додають гіпс для регулювання часу тужавіння бетону, який із трикальцієвим алюмінатом утворює гідросульфалюмінат кальцію (еттрингіт):



Гідратація чотирикальцієвого алюмофериту відбувається за складними схемами з утворенням різних типів кристалогідратів:



За короткий відрізок часу (3 доби) ступінь гідратації мінералу досягає 70%, але він найменше додає міцності бетону.

#### 14.6. Глиноземистий цемент

Глиноземисті цементи – це швидкотверднучі гідравлічні вяжучі речовини, що утворюються внаслідок тонкого подрібнення продуктів спікання або плавлення сировинної суміші, яка складається з бокситу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вапняку  $\text{CaCO}_3$  і домішок сполук заліза, титану, калію, натрію. Температура спікання становить  $1150\text{--}1250^\circ\text{C}$ , у разі використання методу плавлення температура досягає  $1550\text{--}1650^\circ\text{C}$ .

Мінералогічний склад глиноземистого цементу представлений переважно  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  та феритами різного складу. В цьому цементі перебуває  $40\text{--}50\%$  однокальцієвого алюмінату, який переважно забезпечує високу міцність.

Залежно від вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  глиноземисті цементи поділяються на три види:

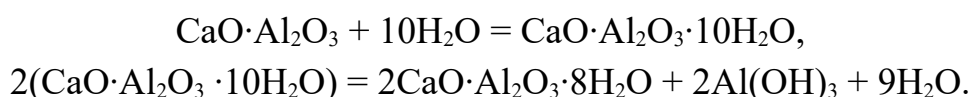
- 1) звичайний глиноземистий, що містить близько  $50\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 2) високо глиноземистий цемент, що містить понад  $60\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 3) особливо чистий, високо глиноземистий цемент, який містить понад  $70\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Вміст найважливіших оксидів у складі глиноземистого цементу коливається в межах, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $35\text{...}50$ ;  $\text{SiO}_2$  –  $5\text{...}10$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $5\text{...}15$ ;  $\text{CaO}$  –  $35\text{...}45$ . У невеликій кількості в ньому присутні оксиди титану –  $1,5\text{...}2,5\%$ , магнію –  $0,5\text{...}1,5\%$ ,  $0,5\text{...}1\%$   $\text{R}_2\text{O}$ , до  $1\%$   $\text{SO}_3$ .

Іноді до глиноземистого цементу вводять кислий доменний гранульований шлак, що знижує вартість в'язучого, зменшує усадку та тепловиділення під час твердіння.

Швидке наростання міцності є головною властивістю глиноземистого цементу (марочна міцність досягається вже через 3 доби). Процес підвищення міцності ще продовжується до 3 років і становить  $150\%$  марочної.

Глиноземистий цемент чутливий до умов твердіння. За звичайної температури ( $20^\circ\text{C}$ ) процес гідратації можливий за схемами:



Отримані гідроалюмінати з підвищенням температури понад  $30^\circ\text{C}$  не є стабільними, що веде до таких перетворень:





Процес перекристалізації передбачає погіршення міцності. Для запобігання цьому до цементу додають мелений доломіт  $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ , який утворює стабільний кристалогідрат  $(\text{CaO}, \text{MgO}) \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

Бетон на основі глиноземного цементу зазнає дії вуглекислого газу навколишнього середовища, і відбувається така реакція:



Процес карбонізації протікає тим інтенсивніше, чим більш пористий цементний камінь. Карбонізація гідроалюмінатів кальцію негативно впливає на їх захисні властивості стосовно сталевій арматури.

Середовище глиноземистого цементу достатньо лужне ( $\text{pH}=11,5-11,7$ ), що унеможливує корозію сталевій арматури. Але із часом через карбонізацію  $\text{pH}$  середовища бетону зменшується до 9, а це призводить до неминучого руйнування арматури.

Для попередження корозії пропонується готувати бетони великої щільності й захищати арматуру достатнім шаром бетону.

#### **14.7. Корозія бетону**

Під корозією (у перекладі з грецької мови – «роз’їдання») розуміють руйнування цементного каменю під дією навколишнього середовища. Вона визначається як його хіміко-мінералогічним складом, так і умовами експлуатації.

В умовах експлуатації на цементний камінь може діяти вода, що містить різні за складом і властивостями солі, відходи хімічних та інших підприємств, кислоти, газу та інше.

Вивчення стійкості бетону в різних середовищах було розпочато, коли будівельники зіткнулись із руйнуючою дією морської води в спорудах на основі портландцементу. Основні роботи з корозії бетону проводилися під керівництвом В.М. Москвіна.

В.М. Москвін поділяє корозійні процеси, що виникають у цементних бетонах під дією водного середовища, на три групи:

I група – корозія внаслідок розчинення компонентів цементного каменю під дією води малої тимчасової жорсткості;

II група – корозія під дією води, що містить речовини, які взаємодіють із компонентами цементного каменю з утворенням легкорозчинних сполук, що вимиваються водою, або речовин, які не сприяють міцності й легко змиваються;

III група – корозія, за якої у порах та капілярах цементного каменю внаслідок обмінної реакції з його компонентами кристалізуються певні речовини, що створюють внутрішні напруги, які ведуть до руйнування.

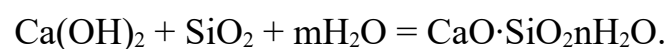
В.В.Кінд класифікує корозію бетону під дією природної води на вилуджувальну, кислотну, магнезіальну, магнезіально-сульфатну.

Корозія I групи відбувається під дією м'якої води. За взаємодії аліту з водою, крім інших сполук, утворюється гідроксид кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . У перерахунку на  $\text{CaO}$  його вміст у цементному камені становить 10–18%. Унаслідок вилуджування вміст  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у бетоні зменшується, а це веде до розкладання інших сполук цементного каменю. Зменшення вмісту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на 15–30% призводить до втрати міцності бетону на 40–50%.

Корозія вилуджування стає ще інтенсивнішою під дією тиску води. Небезпека корозії зменшується, якщо у воді присутні кислі солі кальцію і магнію, і збільшується, коли там є  $\text{NaCl}$ , або  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Щоб запобігти руйнуванню бетону, його потрібно ущільнювати, обмежити у складі цементу кількість аліту і зв'язати гідроксид кальцію до стійкої сполуки.

Для цього передбачливо під час виготовлення цементу добавляють аморфний кремнезем  $\text{SiO}_2$ , який реагує з розчиненим  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :

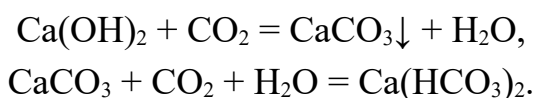


Корозія II виду пов'язана з протіканням реакцій обміну між компонентами цементного каменю і сполуками, що присутні у воді. Процес руйнування розпочинається з поверхні, коли продукти новоутворень не мають в'язучих властивостей і це не перешкоджає подальшому проникненню води всередину. До цієї корозії належить кислотна, вуглекислотна та руйнування під дією деяких солей.

Кислотна корозія відбувається під дією мінеральних і органічних кислот, які можуть перебувати у відходах промислових вод. Активність їх дії залежить від рН середовища. Бетон починає руйнуватися вже за

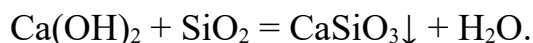
pH=6,5. Розчинні солі сильних кислот і слабких основ унаслідок гідролізу також створюють кисле середовище, де pH<7, так само чином діють і кислі солі.

*Вуглекислотна* корозія має відмінності від кислотної корозії. По-перше, вуглекислий газ CO<sub>2</sub>, який завжди присутній у повітрі та воді, утворюючи карбонатну кислоту H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, реагує з Ca(OH)<sub>2</sub> бетону, і на першому етапі нерозчинна сіль CaCO<sub>3</sub>, що утворилась, заповнює пори, ущільнює поверхню будівельного виробу. Хімічні процеси продовжуються, і середня сіль CaCO<sub>3</sub> переходить у розчинну кислоту:



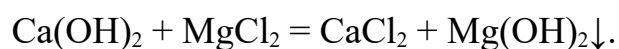
Зі збільшенням тимчасової жорсткості води інтенсивність вуглекислотної корозії бетону зменшується.

Для усунення вуглекислотної корозії під час виготовлення цементу додають активні добавки (аморфний кремнезем), які реагують з Ca(OH)<sub>2</sub> і утворюють нерозчинну сіль:

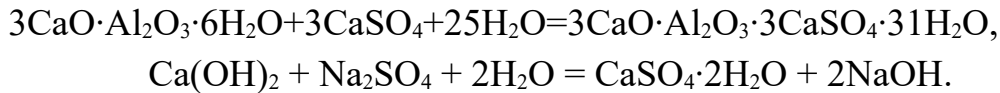


З іншого боку там, де можливо, для захисту від корозії навколо бетонної конструкції влаштовують засипки із карбонатних порід.

*Магнезіальну* корозію бетону пов'язують із дією на нього розчинів солей магнію, які завжди присутні в морській, океанській воді та інколи є у ґрунтових водах. При цьому солі магнію вступають у взаємодію з Ca(OH)<sub>2</sub>, унаслідок чого утворюється розчинна сіль – хлорид кальцію і пластівці гідроксиду магнію, які змиваються водою:

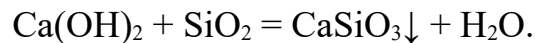


Корозія III виду визначається утворенням у порах затверділого бетону сполук, які за об'ємом більші, ніж вихідні речовини. Вони тиснуть із середини об'єму будівельного виробу, виникають внутрішні напруги, і бетон руйнується. До цієї корозії належить *сульфатна* корозія, коли трикальцієвий гідроалюмінат реагує з гіпсом, що утворився за взаємодії Ca(OH)<sub>2</sub>, бетону і Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, який може бути у воді:



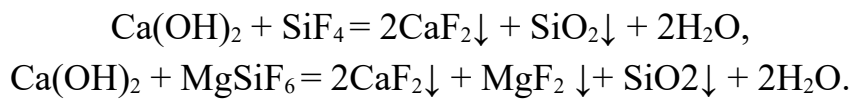
Еtringіт  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ , що утворився за об'ємом, у 2,9 раза більший, ніж  $3\text{CaSO}_4\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Для запобігання утворення еtringіту потрібно зв'язати  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до концентрації, яка не перевищувала б 460 мг/л:



Ефективним заходом щодо усунення сульфатної корозії є спрямована зміна складу клінкеру портландцементу, насамперед зменшення трикальцієвого алюмінату.

Зовсім новий спосіб покращання стійкості бетону запропоновано недавно: продукти взаємодії  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  з  $\text{SiF}_4$  чи  $\text{MgSiF}_6$  осідають у порах бетону, ущільнюють його:



### Запитання для самоконтролю

1. Які речовини називають в'язучими? Визначте їх основні види.
  2. Як класифікують мінеральні в'язучі речовини? Наведіть приклади мінеральних в'язучих речовин.
  3. Які речовини називаються гіпсовими в'язучими?
  4. Які речовини називають магнезіальні в'язучі? Наведіть приклади.
  5. Що таке глиноземистий цемент? Що є його сировиною і як воно виготовляється? Наведіть хімічні реакції.
  6. Що називають корозією бетону? Як класифікують корозію бетону? Які чинники впливають на корозію бетону?
  7. Які існують способи захисту бетону від корозії?
- 10.3.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ємельянов Б.М. Хімія: підручник / Б.М. Ємельянов, Г.І. Бердов, О.О. Бондар, П.С. Шилюк. – Київ: Фенікс, 2010. – 456 с.
2. Хімія 2e / P. Flowers, K. Theopold, R. Langley, S.F. Остин та ін. – OpenStax College, 2015. <https://openstax.org/details/books/chemistry-2e>.
3. Вступна хімія. LibreTexts / Open Education Resource (OER) LibreTexts Project – 2024. – 631 с. <https://LibreTexts.org>.
4. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Перун, 2004. – 480 с.
5. Слободяник М.С. Загальна та неорганічна хімія : практикум / М.С.Слободяник, Н.В.Улько та ін. – Київ: Либідь, 2004. – 336 с. (українською).
6. Неділько С. А. Загальна та неорганічна хімія. Завдання та вправи / С.А.Неділько, П.П. Попель. – Київ: Либідь, 2001. – 397с. (українською).

## ДЛЯ ПОТАТОК

Навчальне видання

**ГРЕЧАНЮК Віра Григорівна,  
ГРЕЧАНЮК Ігор Миколайович,  
КОЗИРЄВ Артем В'ячеславович та ін.**

# **ХІМІЯ**

*Навчальний посібник*

Редагування та коректура *Т.В. Івченко*  
Комп'ютерне верстання *Т.І. Кукарєвої*

Підписано до друку 05.01.2026. Формат 60 × 84<sub>1/16</sub>

Ум. друк. арк. 13,95. Обл.-вид. акр. 15,0.

Тираж 25 прим. Вид. № 2/І-26. Зам. № 2/1-26.

Видавець і виготовлювач

Київський національний університет будівництва і архітектури

Проспект Повітряних сил України, 31, Київ, 03037

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів  
видавничої справи ДК № 808 від 13.02.2002