

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ**

**Кафедра загальної та харчової хімії**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ»**  
**для студентів напряму підготовки**  
**6.050502 «Інженерна механіка»**

**Укладач: канд. техн. наук, доцент**  
**Пестіна Ганна Олександрівна**

**Харків 2010**

## Лекція № 1. Предмет загальної хімії. Основні поняття та закони загальної хімії

*Хімія* - це наука про перетворення речовин. Вона вивчає склад і будову речовин, залежність властивостей речовин від їхнього складу і будови, умови і шляхи перетворення одних речовин в інші.

Сучасна хімія являє собою систему окремих наукових дисциплін : загальної, неорганічної, органічної, аналітичної, фізичної, колоїдної, хімії ВМС і т.ін.

Хімія взаємозв'язана з іншими природничими науками : фізикою, біологією, геологією. Усе більше проникають у хімію математичні методи, електронно-обчислювальна техніка.

*Загальна хімія* вивчає основні поняття і закони хімії.

Даний курс лекцій об'єднує в собі елементи загальної, органічної, фізичної, колоїдної та аналітичної хімії.

На першій лекції ми розглянемо найбільш важливі поняття і закони загальної хімії, необхідні для вивчення даного курсу.

Атоми і молекули вступають один з одним у хімічну взаємодію у визначених кількісних співвідношеннях, що називаються стехіометричними. Коефіцієнти у хімічних рівняннях називають стехіометричними коефіцієнтами. У основі стехіометрії (розділу хімії, що вивчає кількісні співвідношення речовин, що беруть участь у хімічних реакціях ) лежать закони збереження маси, сталості складу, кратних співвідношень, газові закони - об'ємних співвідношень (Гей-Люссака) і Авогадро, а також закон еквівалентів.

### **Закон збереження маси.**

ЗЗМ був уперше сформульований М.В.Ломоносовим у 1748 р. і експериментально підтверджений у 1756 р.

*Маса речовин, що вступають у реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються у результаті реакції.*

Декілька пізніше (1789 р.) ЗЗМ був незалежно від Ломоносова установленний французьким хіміком Лавуазьє, який показав, що при хімічних реакціях зберігається не тільки загальна маса речовин, але і маса кожного з елементів, що входять до складу взаємодіючих речовин.

У 1905 р. А.Ейнштейн показав , що між масою тіла ( $m$ ) і його енергією ( $E$ ) існує зв'язок, що виражається співвідношенням

$$E = mc^2,$$

де  $c$  – швидкість світла у вакуумі,  $2,997925 \cdot 10^8$  м/с (або приблизно 300000 км/с). Це рівняння Ейнштейна справедливо як для макроскопічних тіл, так і для часток мікросвіту (напр., електронів, протонів). При хімічних реакціях завжди виділяється або поглинається енергія. Тому при обліку маси речовин необхідно брати до уваги приріст або зменшення її, що відповідають поглинанню або виділенню енергії при даній реакції. Однак через величезне значення величини  $c^2$ , тим енергіям, що виділяються або поглинаються при хімічних реакціях, відповідають дуже малі маси, що лежать поза межами можливості вимірів. (Напр., при утворенні з водню і хлору одного моля хлороводню (36,461 г) виділяється

енергія, що відповідає масі біля  $10^9$ г). Тому при хімічних реакціях можна не брати до уваги ту масу, що приноситься або несеться з енергією.

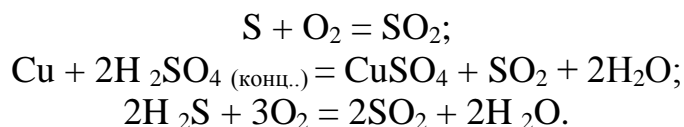
### Закон сталості складу.

Був установлений на початку 19ст. французьким ученим Ж.Прустом.

*Співвідношення між масами елементів, що входять до складу даної сполуки, постійні і не залежать від способу добування цієї сполуки.*

*Або : Речовини мають постійний якісний і кількісний склад незалежно від способу їх добування.*

Наприклад, оксид сірки (4) можна одержати за допомогою декількох хімічних реакцій :



Але в дійсності існує тільки один оксид сірки (4), у якому масові частки сірки і кисню завжди складають по 50%.

Багато елементів, з'єднуючись один з одним можуть утворювати різні речовини, кожна з яких характеризується певним співвідношенням між масами цих елементів. Наприклад, вуглець утворює з киснем дві сполуки . Одна з них оксид вуглецю (2) CO - містить 42,88% (мас.) вуглецю і 57,12% (мас.) кисню. Друга сполука - діоксид вуглецю CO<sub>2</sub> - містить 27,29% (мас.) вуглецю і 72,71% (мас.) кисню. Вивчаючи подібні співвідношення, англійський учений Джон Дальтон у 1803 р. запровадив

### Закон кратних співвідношень :

*Якщо два елементи утворюють один з одним декілька хімічних сполук, то маси одного з елементів, що припадають в цих сполуках на ту саму масу іншого, відносяться між собою як невеликі цілі числа.*

Підрахуємо, наприклад, масу кисню, що з'єднується з тою ж самою кількістю вуглецю, при утворенні оксиду вуглецю (2) і діоксиду вуглецю. Для цього розділимо одну на одну величини, що виражають вміст кисню і вуглецю в тому й іншому оксидах. Ми одержимо, що на одну одиницю маси вуглецю в діоксиді вуглецю припадає рівно в 2 рази більше кисню, чим в оксиді вуглецю (2).

Сполука	Вміст, % (мас.)		Число одиниць маси кисню, що припадають на одну одиницю маси вуглецю.
	Вуглець	кисень	
Оксид вуглецю (2)	42,88	57,12	1,33
Діоксид вуглецю	27,29	72,71	2,66

На відміну від закону збереження маси, справедливості якого цілком підтверджена відкриттями, зробленими після його встановлення, закони сталості складу і кратних співвідношень виявилися не настільки загальними. У зв'язку з відкриттям ізотопів з'ясувалося, що співвідношення між масами елементів, що

входять до складу даної речовини, постійне лише за умови сталості ізотопного складу цих елементів.

На початку 20 століття Н.С. Курнаков, вивчаючи сплави металів, відкрив сполуки перемінного складу. У цих сполуках на одиницю маси даного елемента може припадати різна маса іншого елемента. Сполуки перемінного складу зустрічаються не тільки серед сполук металів один з одним, але і серед інших твердих тіл, наприклад, оксидів, сполук металів із сіркою, азотом, вуглецем, воднем.

Не дотримується закон кратних співвідношень і у випадку речовин, молекули яких складаються із великого числа атомів (наприклад, деякі вуглеводні).

### **Закон об'ємних співвідношень. Закон Авогадро.**

Перші кількісні дослідження реакцій між газами належать французькому ученому Гей-Люссаку. Міряючи об'єми газів, що вступають у реакцію та утворюються в результаті реакції, Гей-Люссак прийшов до узагальнення, відомого за назвою закону простих об'ємних співвідношень: *об'єми газів, що вступають у реакцію, відносяться друг до друга і до об'ємів газоподібних продуктів реакції, що утворюються, як невеликі цілі числа.*

Наприклад, при взаємодії 2 об'ємів водню і 1 об'єму кисню утворюються 2 об'єми водяного пару. Звичайно, при цьому передбачається, що усі виміри об'ємів проведені при тому самому тиску і при одній і тій же температурі.

У 1811 р. італійський фізик Авогадро пояснив прості відношення між об'ємами газів, що спостерігаються при хімічних реакціях, установивши закон: *У рівних об'ємах будь-яких газів, узятих при одній і тій же температурі і при однаковому тиску, міститься те саме число молекул.*

Цей закон уперше вводив у науку уявлення про молекули як про дрібні частки речовини, зберігаючи при цьому уявлення про атоми як дрібні частки елемента.

Закон Авогадро дозволив зробити висновки про число атомів у молекулах газів. Зокрема, на його основі було припущено, що молекули таких газів, як водень, хлор, кисень, азот, складаються із двох атомів. Це припущення пояснило встановлені Гей-Люссаком відношення між об'ємами газів. Закон Авогадро зіграв велику роль у встановленні атомних мас елементів і молекулярних мас складних речовин.

Однак, варто мати на увазі, що закон простих об'ємних співвідношень (Гей-Люссака) і закон Авогадро наближені закони. Вони точно дотримуються при дуже малих тисках, коли середня відстань між молекулами значно більше їхніх власних розмірів, і взаємодія молекул один з одним практично відсутня. При звичайних невисоких тисках вони дотримуються приблизно, а при високих тисках спостерігаються великі відхилення від цих законів.

### **Моль. Число Авогадро.**

Поряд з одиницями маси та об'єму, у хімії користуються також одиницею кількості речовини, що зветься молем.

*Моль - кількість речовини, що містить стільки ж структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів або ін.), скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу вуглецю <sup>12</sup>C.*

Число часток, що містяться в однім молі речовини, називають числом Авогадро. Фізико-хімічна константа, що відповідає цьому числу, називається постійною Авогадро, її позначають  $N_A$ . Це - одна з універсальних постійних, що не залежить від природи речовини і зовнішніх умов. Виміри показують, що  $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Значення  $N_A$  може бути знайдено різними незалежними експериментальними методами, їх у даний час відомо більш 60.

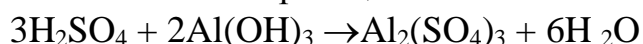
Знаючи закон Авогадро і число Авогадро, не важко показати, що при визначених температурі і тиску 1 моль будь-якої речовини займає той самий об'єм. При нормальних умовах ( $p = 101,325$  кПа або 760 мм рт. ст.,  $t = 0^\circ\text{C}$ ) один моль будь-якого газу займає об'єм 22,4 л, тобто його мольний об'єм дорівнює 22,4 л/моль.

### **Еквівалент. Закон еквівалентів.**

Відповідно до закону еквівалентів: *речовини реагують і утворюються в кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам (тобто в еквівалентних кількостях).*

Еквівалент - це реальна або умовна частка речовини, що у кислотно-основній реакції еквівалентна одному іону водню або в окисно-відновній реакції еквівалентна одному електрону.

Наприклад, у кислотно-основній реакції



шести іонам водню (у трьох частках  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що реагують) відповідають дві частки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , отже, одному іону водню еквівалентна одна третина частки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , тобто 1 еквівалент  $\text{Al}(\text{OH})_3$  дорівнює  $1/3 \text{Al}(\text{OH})_3$ .

У реакції окислювання-відновлення за участю перманганат-іонів, що відбувається у кислому середовищі



1 еквівалент  $\text{MnO}_4^-$  дорівнює  $1/5$  цього іона. Числа  $1/3$  і  $1/5$  (у цих прикладах) називають фактором еквівалентності, його позначають  $f_{\text{екв}}$ . Маса одного еквівалента речовини - еквівалентна маса  $M_{\text{екв}}$ , дорівнює

$$M_{\text{екв}} = f_{\text{екв}} \cdot M \quad (M - \text{молярна маса}).$$

Варто мати на увазі, що в різних реакціях та сама речовина може мати різні еквіваленти, але звичайно їхнє число невелике. У будь-якій послідовності реакцій з еквівалента однієї речовини завжди утвориться один еквівалент будь-якої іншої речовини.

## **Лекція №2. Сучасна теорія будови атома**

### **Сучасна теорія будови атома.**

Атоми - це найменші частинки хімічних елементів, що є носіями їхніх властивостей. У створенні сучасної теорії атома особливу роль зіграли Е. Резерфорд, що створив планетарну модель атома (1911), і Н. Бор, що запропонував першу квантову теорію будови атома (1913). Відповідно до розроблених ними основних уявлень, атоми складаються з позитивно зарядженого ядра й електронів, що рухаються довкола нього (електронної хмари).

Сучасна теорія будови атомів і молекул заснована на законах, що описують рух електронів і інших частинок, що мають досить малу масу, - мікрочастинок.

Ці закони були остаточно сформульовані в 1925-1926 р. Вони різко відрізняються від законів класичної фізики, що визначають рух великих тіл - макрочастинок, до яких належать предмети, які можна побачити в оптичний мікроскоп або неозброєним оком.

Мікрочастинки мають двоїсту природу . Вони можуть проявляти себе як частинка і як хвиля , тобто мікрочастинки мають одночасно корпускулярні та хвильові властивості. Рух і взаємодію мікрочастинок описує квантова механіка. Вона ґрунтується на уявленні про квантування енергії, хвильовому характері руху мікрочастинок і ймовірному (статистичному) методі опису мікрооб'єктів.

Відкриття приблизно на початку 20 ст. ряду явищ (випромінювання розпечених тіл, фотоефект, атомні спектри) призвели до висновку, що енергія поширюється і передається, поглинається і випускається не безупинно, а дискретно, окремими порціями – квантами. Енергія системи мікрочастинок теж може приймати тільки певні значення, які є кратними числам квантів.

Припущення про квантування енергії вперше було висловлено М. Планком (1900) і пізніше обґрунтоване А. Ейнштейном (1905). Енергія кванта  $\varepsilon$  залежить від частоти випромінювання  $\nu$ :

$$\varepsilon = h\nu$$

(швидкість світла  $c = \lambda\nu$ )

де  $h$  – постійна Планка ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с). Таким чином, для опису електромагнітного випромінювання використовують як хвильові, так і корпускулярні уявлення: з одного боку, монохроматичне випромінювання поширюється як хвиля і характеризується довжиною хвилі  $\lambda$  (або частотою коливань  $\nu$ ); з іншого боку, воно складається з мікрочастинок – фотонів, що переносять кванти енергії. Явища дифракції та інтерференції електромагнітного випромінювання (світла, радіохвиль,  $\gamma$ -променів, рентгенівських променів та ін.) доводять його хвильову природу. У той же час електромагнітне випромінювання має енергію, масою, робить тиск. Так, обчислено, що за рік маса сонця зменшується за рахунок випромінювання на  $1,5 \cdot 10^{17}$  кг.

Луї де Бройль запропонував (1924) поширити корпускулярно-хвильові уявлення на всі мікрочастинки, тобто рух будь-якої мікрочастинки (не тільки фотона) розглядати як хвильовий процес. Математично це виражається співвідношенням де Бройля, відповідно до якого частинці масою  $m$ , що рухається зі швидкістю  $V$ , відповідає хвиля довжиною  $\lambda$ :

$$\lambda = h/(mV)$$

Гіпотеза де Бройля була експериментально підтверджена виявленням дифракційного й інтерференційного ефектів потоку електронів.

### **Хвильове рівняння Шредингера – основне рівняння квантової механіки.**

Оскільки рух електрона має хвильовий характер, квантова механіка описує його рух в атомі за допомогою хвильової функції  $\psi$  . У різних точках атомного

простору ця функція приймає різні значення. Математично це записується рівністю  $\psi = \psi(x, y, z)$ , де  $x, y, z$ - координати точки. Фізичний зміст хвильової функції: її квадрат  $\psi^2$  характеризує ймовірність знаходження електрона в даній точці атомного простору. Величина  $\psi^2 d$  - це ймовірність виявлення розглянутої частинки в елементі об'єму  $d$ .

Як модель стану електрона в атомі прийняте уявлення про електронну хмару, щільність відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності знаходження електрона. Область простору навколо ядра, у якій найбільш ймовірно перебування електрона, називають орбіталлю.

Обчислення ймовірності знаходження електрона в даному місці атома (молекули) і його енергії – складна математична проблема. Вона вирішується за допомогою рівняння, що одержало назву хвильового рівняння Шредингера (1925-1926). Рівняння Шредингера зв'язує хвильову функцію  $\psi$  з потенційною енергією  $U$  і його повною енергією  $E$ :

$$(\hbar^2/8\pi^2m)\nabla^2\psi + (E-U)\psi = 0 ,$$

де перший член відповідає кінетичній енергії електрона;  $\nabla^2\psi = \partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2$  – сума других похідних хвильової функції  $\psi$  по координатах  $x, y, z$ ;  $m$  – маса електрона;  $\hbar$  – постійна Планка.

Не з'ясовуючи математичний зміст хвильового рівняння, відзначимо, що його прийнятні рішення можливі тільки при цілком певних дискретних значеннях енергії електрона. Різним функціям  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ , які є рішенням хвильового рівняння, відповідає своє значення енергії:  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ .

Хвильова функція, що є рішенням рівняння Шредингера, називається орбіталлю.

### **Квантові числа.**

Орбіталь можна описати за допомогою набору квантових чисел:  $n$  – головне квантове число;  $l$  – орбітальне квантове число;  $m_l$  – магнітне квантове число;  $m_s$  – спінове квантове число.

*Головне квантове число. Енергетичні рівні.*

Відповідно до умов квантування, електрон в атомі може перебувати лише в певних квантових станах, що відповідають певним значенням його енергії зв'язку з ядром. Так, хвильові функції, одержані рішенням хвильового рівняння для атома водню, відповідають тільки таким енергіям, які задаються виразом

$$E = -21,76 \cdot 10^{-19} \cdot 1/n^2 \text{ Дж або } E = -13,6 \cdot 1/n^2 \text{ eV,}$$

де  $n$  – головне квантове число;  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ .

Перехід електрона з одного квантового стану в інший зв'язаний зі стрибкоподібною зміною його енергії. Квантовий стан атома з найменшою енергією  $E_1$  називають основним. Інші квантові стани з більш високими рівнями енергії  $E_2, E_3, E_4, \dots, E_\infty$ , називають збудженими. Електрон в основному стані пов'язаний з

ядром найбільш міцно. Коли ж атом перебуває в збудженому стані, зв'язок електрона з ядром слабшає аж до відриву електрона від атома при  $E_{\infty}$  і перетворенні його на позитивно заряджений іон. В основному стані атом може перебувати необмежений час, у збудженому ж стані – незначні частки секунди ( $10^{-8}$  –  $10^{-10}$ с). Збудження атома відбувається при нагріванні, електророзряді, поглинанні світла й т. ін. При цьому в кожному разі атом поглинає лише певні кванти енергії, що відповідають різниці енергетичних рівнів електронів. Зворотний перехід електрона супроводжується виділенням точно таких же квантів енергії.

#### *Атомні спектри.*

Експериментально квантування енергії атомів виявляється в їх спектрах поглинання і випущення. Встановлено, що атомні спектри мають лінійчатий характер, молекулярні - смугастий. Застосування спектрографів високої роздільної здатності показує, що смуги складаються з великої кількості ліній, розташованих дуже близько друг до друга. Виникнення ліній у спектрі обумовлене тим, що при збудженні атомів (нагріванні газу, електророзряді та ін.) електрони, приймаючи відповідні порції енергії, переходять у стан з більш високими енергетичними рівнями. У такому збудженому стані атоми перебувають лише незначні частки секунди. Перехід електронів у стан з більш низькими енергетичними рівнями супроводжується виділенням кванта енергії. Це відповідає появі в спектрі окремих ліній, що відповідають випромінюванню певної частоти коливань (довжини хвилі). Атом кожного елемента і молекула індивідуальної речовини мають свій характерний спектр, що складається із зовсім певного набору ліній або смуг, що відповідають відповідним значенням довжин хвиль.

#### *Орбітальне квантове число. Форми орбіталей.*

Для характеристики форми орбіталі, а отже, і форми електронної хмари введено орбітальне квантове число  $l$ . Припустимі значення числа  $l$  визначаються значенням головного квантового числа  $n$ . Квантове число  $l$  має значення: 0, 1, 2, 3, ..., (  $n-1$ ).

Орбітальне квантове число  $l$  прийнято позначати буквами :

Орбітальне квантове число .....	0	1	2	3	4	5
Позначення.....	s	p	d	f	g	h

Для кожного значення головного квантового числа орбітальне число приймає значення, укладені між 0 і (  $n-1$  ) :

головне квантове число, $n$	орбітальне квантове число, $l$	позначення орбіталі (електронної хмари)
1	0	1s
2	0,1	2s,2p
3	0,1,2	3s,3p,3d
4	0,1,2,3	4s,4p,4d,4f

Таким чином, для електрона першого енергетичного рівня ( $n=1$ ) можлива тільки одна форма орбіталі, для другого енергетичного рівня ( $n=2$ ) можливі дві форми орбіталей, для третього рівня ( $n = 3$ ) - три й т. д.

Згідно квантово - механічним розрахункам s - орбіталі мають форму кулі, p - орбіталі - форму гантелі, d - і f - орбіталі - більш складні форми.



При позначенні стану електрона головне квантове число пишуть перед символом орбітального квантового числа. Наприклад, 4s позначає електрон, у якого  $n = 4$  і  $l = 0$  (хмара має форму кулі); 2p позначає електрон, у якого  $n = 2$  і  $l = 1$  (хмара має форму гантелі) і т. д.

*Магнітне квантове число. Просторова орієнтація орбіталей.*

Для характеристики просторового розташування орбіталей застосовується магнітне квантове число  $m_l$ .

Число значень магнітного квантового числа залежить від орбітального квантового числа і дорівнює  $(2l + 1)$  :

орбітальне квантове число, $l$	магнітне квантове число, $m_l$	число орбіталей с даним значенням $l$
0	0	1
1	1, 0, -1	3
2	2, 1, 0, -1, -2	5
3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7

s – стану відповідає одна орбіталь, p – стану – три, d – стану – п'ять, f – стану – сім і т. д. Орбіталі з однаковою енергією називаються виродженими. Таким чином, p – стан вироджений трикратно, d-d- стан – п'ятикратно, а f – стан – семикратно. Загальне число орбіталей даного енергетичного рівня дорівнює  $n^2$ .

За характером орієнтації в просторі p – орбіталі позначаються  $p_x$ ,  $p_y$  і  $p_z$ . d – орбіталі, орієнтовані своїми лопатами по осях координат, позначають  $d_{x^2-y^2}$  і  $d_z^2$ , а d – орбітали, орієнтовані лопатами між осями координат, позначають  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ .

*Спінове квантове число.*

Вивчення тонкої структури атомних спектрів показало, що крім розходження в розмірі хмар, їх форми та характеру розташування відносно одного електроні розрізняються спіном. Спін можна представити як веретеноподібне обертання електрона навколо своєї осі. Для характеристики спіна електрона вводиться четверте квантове число  $m_s$ , яке називається спіновим. Воно має значення  $+1/2$  і  $-1/2$  залежно від однієї із двох можливих орієнтацій спіна в магнітному полі.

*Принцип Паулі.*

В 1925 р. В. Паулі був висловлений принцип: *в атомі не може бути двох електронів, що мають однаковий набір всіх чотирьох квантових чисел*. Іншими словами, даними значеннями квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$  може характеризуватися тільки один електрон. Для будь-якого іншого електрона в атомі повинне бути іншим значення хоча б одного із квантових чисел. Із принципу Паулі безпосередньо випливає, що на одній орбіталі може перебувати лише два електрони – з  $m_s = +1/2$  і  $-1/2$ . Отже, в s – стані (одна орбіталь) може бути лише два електрони, в p – стані (три орбіталі) – шість, в d – стані (п'ять орбіталей) – десять, в f – стані (сім орбіталей) – чотирнадцять електронів і т. д. Оскільки число орбіталей даного енергетичного рівня дорівнює  $n^2$ , ємність енергетичного рівня становить  $2n^2$  електронів.

### Лекція № 3. Періодичний закон та періодична система елементів

Конфігурація електронної оболонки незбудженого атома визначається зарядом його ядра. Відповідно до сучасного формулювання Періодичного закону: *властивості елементів перебувають у періодичній залежності від заряду ядра їхніх атомів*. Заряд ядра визначається положенням елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва: порядковий номер елемента дорівнює заряду ядра атома (вираженому в одиницях елементарного електричного заряду).

Електрони з однаковим значенням головного квантового числа  $n$  утворюють квантовий шар (рівень) близьких за розмірами хмар. Шари з  $n=1,2,3,4, \dots$ . Позначають відповідно буквами K, L, M, N,  $\dots$ . У міру віддалення від ядра ємність шарів збільшується й у відповідності зі значенням  $2n^2$  становить: 2 ( $n=1$ , шар K), 8 ( $n=2$ , шар L), 18 ( $n=3$ , шар M), 32 ( $n=4$ , шар N),  $\dots$  електронів.

Квантові шари у свою чергу побудовані з підшарів (підрівнів), що поєднують електрони з однаковим значенням орбітального квантового числа  $l$ . Підшари складаються з орбіталей.

Найбільш стійкий стан атома, у якому електрони мають найнижчу енергію, тобто перебувають у найближчих до ядра шарах. Послідовність енергетичних станів у порядку зростання енергії орбіталей багатоелектронного атома можна представити у вигляді наступного ряду:

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

Порядок заповнення орбіталей даного підшару підкоряється правилу Хунда: *сумарне спінове число електронів даного підшару повинне бути максимальним*.

Це правило означає, що енергетично вигідно, коли в орбіталі перебуває один електрон. Іншими словами, орбіталі даного підшару заповнюються спочатку по одному, потім по другому електрону. Електрони із протилежними спінами на одній і тій же орбіталі утворюють двухелектронну хмару і їх сумарний спін дорівнює нулю.

Порядок формування електронних оболонок атомів можна простежити по періодичній таблиці Д.І. Менделєєва.

Елементи, в атомах яких заповнюються  $s$  – орбіталі, називаються  $s$ -елементами; елементи, в атомах яких заповнюються  $p$  – орбіталі –  $p$ -елементами; елементи, в атомах яких заповнюються  $d$  – орбіталі, називаються  $d$  – елементами.

Всі властивості елементів, обумовлені електронною оболонкою атома, закономірно змінюються по періодам і групам періодичної системи. У ряді елементів-аналогів електронні структури подібні, але не тотожні. Тому при переході від одного елемента до іншого в групах і підгрупах спостерігається не просто повторення властивостей, а їх більш-менш чітко виражена закономірна зміна.

#### *Енергія іонізації.*

Хімічна природа елемента обумовлюється здатністю його атома втрачати і здобувати електрони. Ця здатність може бути кількісно оцінена енергією іонізації атома і його спорідненістю до електрона.

*Енергією іонізації атома  $E_i$  називається кількість енергії, необхідна для відриву електрона від незбудженого атома.*

Енергія іонізації атома виражається в кДж/моль, допускається внесистемна одиниця електрон-вольтів на моль (еВ/моль).

Для багатоелектронних атомів енергії іонізації  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$  відповідають відриву першого, другого й т. д. електронів. При цьому завжди  $E_1 < E_2 < E_3$ , тому що збільшення числа відірваних електронів призводить до зростання позитивного заряду іона, що утворюється.

Енергія іонізації атома залежить від його електронної конфігурації. Зокрема, завершені електронні шари виявляють підвищену стійкість. Найменші значення енергії іонізації  $E_1$  мають s-елементи першої групи (Li, Na, K). Значення ж енергії іонізації  $E_2$  у них різко зростає, що відповідає видаленню електрона із завершеного шару ( $ns^2np^6$  і  $2s^2$  в Be) відповідає різке підвищення енергії іонізації  $E_3$ .

*Спорідненість атома до електрона.*

*Спорідненістю атома до електрона  $E_e$  називається енергетичний ефект приєднання (енергія, що виділяється при приєднанні) електрона до нейтрального атома  $A$  з перетворенням його в негативний іон  $A^-$ .*

Спорідненість атома до електрона виражають у кДж/моль; допускається внесистемна одиниця еВ/моль.

Спорідненість атома до електрона чисельно дорівнює, але протилежно за знаком енергії іонізації негативно зарядженого іона  $A^-$ .

Найбільшу спорідненість до електрона мають атоми галогенів. Спорідненості до електрона не проявляють атоми з конфігурацією  $s^2$  (Be, Mg, Ca) і  $s^2p^6$  (Ne, Ar, Kr). Це є додатковим доказом стійкості зазначених електронних конфігурацій.

*Електронегативність.*

Поняття електронегативності (ЕН) є умовним. Воно дозволяє оцінити здатність атома даного елемента відтягати на себе електронну щільність у порівнянні з атомами інших елементів у сполучі.

Очевидно, що ця здатність залежить від енергії іонізації атома і його спорідненості до електрона. Відповідно до одного з визначень (Маллікен) електронегативність атома  $\chi$  може бути виражена як напівсума його енергії іонізації та спорідненості до електрона:  $\chi = \frac{1}{2}(E_i + E_e)$ .

Існує близько 20 шкал електронегативності, в основу розрахунку значень яких покладені різні властивості речовин. Значення ЕН різних шкал відрізняються, але відносне розташування елементів у ряді електронегативностей приблизно однаково. У шкалі електронегативностей за Полінгом, ЕН фтору прийнята рівною 4,0. У періодах спостерігається загальна тенденція росту ЕН елементів ліворуч праворуч, у підгрупах - її падіння зверху у низ. Найменшими значеннями ЕН характеризуються s-елементи 1 групи, а найбільшим - p-елементи 7 групи.

Строго говорячи, елементу не можна приписати постійну ЕН. Вона залежить від багатьох факторів, зокрема від валентного стану елементів, типу спо-

луки, у яку він входить, та ін. Проте це поняття корисно для якісного пояснення властивостей хімічного зв'язку і сполук.

#### Лекція № 4. Хімічний зв'язок

При взаємодії атомів між ними виникає хімічний зв'язок, що призводить до утворення стійкої багатоатомної системи – молекули, молекулярного іона, кристала.

Розрізняють наступні основні типи хімічного зв'язку : ковалентний (полярний та неполярний), іонний, металевий, водневий(?). Ми докладно зупинимось на кожному з них.

*Основні характеристики хімічного зв'язку.*

До основних характеристик хімічного зв'язку належать довжина зв'язку, валентний кут і енергія зв'язку.

Довжиною зв'язку називають відстань між центрами атомів, що утворюють даний зв'язок (міжядерна відстань).

Валентний кут – це кут, утворений лініями, що з'єднують центри атомів у напрямку дії між ними хімічного зв'язку.

Мірою міцності хімічного зв'язку є енергія зв'язку – кількість енергії, затрачуваної на її розрив. Енергія розриву завжди позитивна, енергія утворення зв'язку за абсолютною величиною та ж, але має негативний знак.

Хімічний зв'язок утворюється тільки в тому випадку, якщо при зближенні атомів (двох або більшого числа) повна енергія системи (сума кінетичної і потенційної енергій) знижується. Тому при утворенні хімічного зв'язку енергія завжди виділяється.

*Ковалентний хімічний зв'язок. Метод валентних зв'язків.*

Хімічний зв'язок, що виникає шляхом утворення електронної пари, що одночасно належить обом атомам, що зв'язуються, називається ковалентною.

Для опису стану електронів у молекулі варто було б скласти рівняння Шредингера для відповідної системи електронів і атомних ядер і знайти його рішення, що відповідає мінімальній енергії системи. Але для багатоелектронних систем точне рішення рівняння Шредингера одержати не вдалося. Тому квантово-механічний опис будови молекул одержують, як і у випадку багатоелектронних атомів, лише на основі приблизних рішень рівняння Шредингера.

Уперше подібний приблизний розрахунок був зроблений в 1927 р. В. Гейтлером і Ф. Лондоном для молекули водню.

Уявлення Гейтлера і Лондона про механізм утворення хімічного зв'язку послужили основою для пояснення та приблизного розрахунку зв'язку в більш складних молекулах. Розроблена на цій основі теорія хімічного зв'язку одержала назву методу валентних зв'язків (МВЗ). Значний внесок у створення і розвиток методу ВЗ внесли фізикохіміки Слетер і Полінг (США). Основні положення методу ВЗ наступні:

1. Одиначний хімічний ковалентний зв'язок утворюють два електрони із протилежними спінами, причому ця електронна пара належить двом атомам.

При цьому відбувається перекривання хвильових функцій електронів і між атомами виникає зона зі значною електронною щільністю, що призводить до зменшення потенційної енергії системи, тобто до утворення зв'язку.

2. Зв'язок розташовується в тому напрямку, у якому можливість перекривання хвильових функцій електронів, що утворюють зв'язок, найбільша. Це означає, що кут між зв'язками в молекулах повинен бути близький до кута між утворюючими зв'язок електронними хмарами.

3. Із двох орбіталей атома більш міцний зв'язок утворює та, котра сильніше перекривається орбітальною іншого атома.

*Насичуваність і спрямованість ковалентного зв'язку. Валентність.*

Розглянемо в рамках теорії валентних зв'язків характерні риси ковалентного зв'язку - насичуваність і спрямованість.

Здатність атомів брати участь в утворенні обмеженого числа ковалентних зв'язків одержала назву насичуваності ковалентного зв'язку. Так, приєднання третього атома водню до  $H_2$  не відбувається (утворення молекули  $H_3$  неможливо), оскільки умовою для перекривання електронних хмар, яку дає хімічний зв'язок, є наявність у електронів антипаралельних спінів. Спін електрона третього атома водню неминухо буде збігатися за напрямком зі спіном одного з електронів у молекулі, тому між третім атомом водню і молекулою водню діють сили відштовхування, подібні тим, які з'являються при зближенні двох атомів водню з паралельними спінами. Здатність елемента до утворення хімічних зв'язків (у більш вузькому розумінні – міра його здатності) називається валентністю. В уявленні методу ВЗ числове значення валентності відповідає числу ковалентних зв'язків, які утворює атом.

Як уже вказувалося вище, ковалентний зв'язок має спрямованість. Оскільки електронні хмари мають різну форму, їх взаємне перекривання може здійснюватися різними способами. Залежно від способу перекривання і симетрії хмари, що утворюється, розрізняють  $\sigma$ -,  $\pi$ - і  $\delta$ - зв'язки.

*Типи ковалентного зв'язку.*

Сігма-зв'язок здійснюється при перекриванні електронних хмар уздовж лінії сполучення атомів.

Пі-зв'язок виникає при перекриванні електронних хмар по обидві сторони від лінії сполучення атомів.

Дельта-зв'язок утвориться при перекриванні всіх чотирьох лопат d-електронних хмар, розташованих у паралельних площинах.

Виходячи з умов симетрії, можна сказати, що електрони s-орбіталей можуть брати участь лише в утворенні  $\sigma$ - зв'язку, p-електрони - уже в утворенні  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків, а d-електрони  $\sigma$ -,  $\pi$ -, і  $\delta$ -зв'язків. Для f-орбіталей способи перекривання ще різноманітніше.

Максимальне перекривання хмар, які утворюють  $\sigma$ -зв'язки, збігається з лінією, що з'єднує центри атомів. Оскільки електронні хмари (крім s-хмари) спрямовані в просторі, то і хімічні зв'язки, утворені з їхньою участю, просторово спрямовані. Так, гантелеподібні p-орбіталі розташовані в атомі взаємно перпендикулярно. Отже, кут між зв'язками утвореними p-електронами атома, повинен бути  $90^\circ$ . Таким чином, просторове розташування  $\sigma$ -зв'язків визначає просторову конфігурацію молекул. Просторові форми молекул досить різноманітні. Так, молекула  $\text{CO}_2$  має лінійну структуру, молекула  $\text{CH}_4$  – тетраедричну, молекула  $\text{NH}_3$  – пірамідальну, води – кутову,  $\text{SO}_3$  – трикутну.

#### *Гібридизація атомних орбіталей.*

Для пояснення просторової конфігурації молекул існує ряд теорій (моделей). Розглянемо модель гібридизації орбіталей.

Зазвичай хімічні зв'язки утворюються за рахунок електронів різних енергетичних станів атома. Так, в атомів Берилію ( $2s^2 2p^1$ ), Бору ( $2s^1 2p^2$ ) і Карбону ( $2s^1 2p^3$ ) в утворенні зв'язків одночасно беруть участь як s-, так і p- електрони. Незважаючи на розходження форм вихідних електронних хмар, зв'язки, утворені з їхньою участю, виявляються рівноцінними і розташованими симетрично. У молекулах  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  і  $\text{CCl}_4$ , наприклад, валентний кут  $\text{Cl-Be-Cl}$  дорівнює  $180^\circ$ ,  $120^\circ$  і  $109^\circ 28'$  відповідно:

Рис.1.

Як же нерівноцінні за вихідним станом електрони утворюють рівноцінні хімічні зв'язки? Відповідь на це питання дає уявлення про гібридизацію валентних орбіталей. Відповідно до цього уявлення хімічні зв'язки формуються електронами не «чистих», а «змішаних», так званих гібридних орбіталей. Останні є результатом змішання атомних орбіталей. Інакше кажучи, при гібридизації первісна форма та енергія орбіталей (електронних хмар) взаємно змінюються і утворюються орбіталі (хмари) нової, але вже однакової форми та енергії. Слід зазначити, що як фізичний процес, гібридизація орбіталей не існує. Теорія гібридизації - це зручна модель наочного описання молекул.

Характер гібридизації валентних орбіталей центрального атома і їх просторова будова визначають просторову конфігурацію молекул. Так, при комбінації

однієї s- і однієї p-орбіталі виникають дві sp- гібридні орбіталі, розташовані симетрично під кутом  $180^{\circ}$ .

Звідси й зв'язки, утворені за участю електронів цих орбіталей, теж розташовуються під кутом  $180^{\circ}$ . Наприклад, в атома Берилію sp-гібридизація орбіталей проявляється в молекулі  $\text{BeCl}_2$ , яка внаслідок цього має лінійну форму (див. рис.1).

Комбінація трьох орбіталей – однієї s- і двох p- типу – призводить до утворення трьох  $sp^2$ - гібридних орбіталей, розташованих під кутом  $120^{\circ}$ .

Під таким же кутом розташовуються й зв'язки, утворені за участю електронів цих орбіталей. Наприклад, внаслідок  $sp^2$ -гібридизації орбіталей атома Бору молекула  $\text{BCl}_3$  має трикутну форму (див. рис.1).

Комбінація чотирьох орбіталей – однієї s- і трьох p- типу – призводить до  $sp^3$ -гібридизації, при якій чотири гібридні орбіталі симетрично орієнтовані в просторі під кутом  $109^{\circ}28'$  до чотирьох вершин тетраедра.

Тетраедричне розташування зв'язків і форма тетраедра характерні для багатьох сполук Карбону, наприклад,  $\text{CCl}_4$  (див. рис.1).

Існують і інші типи гібридизації за участю d- і f- орбіталей, які відповідають більш складній орієнтації гібридних орбіталей у просторі. Наприклад,  $sp^3d$ -гібридизація відповідає просторовій орієнтації п'яти  $sp^3d$ - гібридних орбіталей до вершин тригональної біпираміди. У випадку  $sp^3d^2$ -гібридизації шість  $sp^3d^2$ -гібридних орбіталей орієнтуються до вершин октаедра. При  $sp^3d^3$ -гібридизації

сім гібридних орбіталей орієнтовані до вершин пентагональної біпіраміди. Точно так само орієнтовані орбіталі у випадку  $sp^3d^2f$ -гібридизації.

*Неполярний і полярний ковалентний зв'язок.*

Ковалентний зв'язок між атомами в молекулі може бути неполярним та полярним. Це визначається значеннями електронегативності елементів. Якщо двохатомна молекула складається з атомів одного елемента, як, наприклад, молекули  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  і т.п., то кожна електронна хмара, утворена спільною парою електронів і здійснююча ковалентний зв'язок, розподіляється в просторі симетрично щодо ядер обох атомів. У такому разі ковалентний зв'язок називається неполярним. Якщо ж двохатомна молекула складається з атомів різних елементів, що відрізняються за електронегативністю, то електронна хмара зміщена до більш електронегативного елемента (і в тим більшому ступені, чим більше розрізняються електронегативності атомів) так що виникає асиметрія в розподілі заряду. У таких випадках ковалентний зв'язок називається полярним. (Наприклад, у молекулі  $HCl$ ).

Зсув спільної електронної хмари при утворенні полярного ковалентного зв'язку призводить до того, що середня щільність негативного електричного заряду виявляється вище поблизу більш електронегативного атома й нижче – поблизу менш електронегативного. У результаті перший атом здобуває надлишковий негативний, а другий – надлишковий позитивний заряд; ці заряди прийнято називати ефективними зарядами ( $\delta^-$ ;  $\delta^+$ ) атомів у молекулі.

Так, у молекулі гідроген хлориду загальна електронна пара зміщена у бік більш електронегативного атома хлору, що призводить до появи в атома хлору ефективного негативного заряду, рівного 0,18 заряду електрона, а в атома водню такого ж за абсолютною величиною ефективного позитивного заряду ( $H^{0,18+}Cl^{0,18-}$ ). Отже, молекула  $HCl$  є полярною молекулою. Її можна розглядати як систему із двох рівних за абсолютною величиною, але протилежних за знаком зарядів, розташованих на певній відстані друг від друга. Такі системи називаються електричними диполями. Хоча сумарний заряд диполя дорівнює нулю, у навколишньому його просторі утворюється електричне поле. Напруженість цього поля пропорційна дипольному моменту молекули  $\mu$ , що представляє собою добуток абсолютного значення заряду електрона  $q$  на відстань  $l$  між центрами позитивного і негативного зарядів у молекулі:

$$\mu = q \cdot l$$

Дипольний момент молекули є кількісною мірою її полярності. Чим більше величина дипольного моменту, тим більш полярна молекула. Наприклад,  $\mu \cdot 10^{29}$ , Кл·м

$H_2$	0
$N_2$	0
$HF$	0,640
$HCl$	0,347
$HBr$	0,263
$HI$	0,127
$H_2O$	0,610.

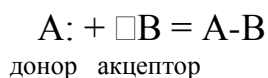


Тут варто згадати таке важливе в хімії поняття, як ступінь окислення. Під ступенем окислення розуміють заряд атома в сполуці, обчислений, виходячи із припущення, що сполука складається з іонів. Фізичного змісту ступінь окислення не має. Це поняття є формальним і зазвичай не дає уявлення про реальний заряд розглянутого атома в сполуці. Лише у випадку ідеальної іонної сполуки ступінь окислення елементів відповідає заряду їх іонів. Наприклад, в  $K^{+1} Cl^{-1}$  заряд на атомі калію близький до +1, а заряд на атомі хлору близький до -1. У багатьох випадках ступінь окислення не дорівнює також валентності даного елемента. Наприклад, для вуглецю в метані  $CH_4$ , метанолі  $CH_3OH$ , формальдегіді  $CH_2O$ , мурашиній кислоті  $HCOOH$  і диоксиді вуглецю  $CO_2$  ступені окислення вуглецю становлять відповідно -4, -2, 0, +2 і +4, у той час як валентність вуглецю у всіх цих сполуках дорівнює чотирьом.

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

Ми вже говорили про те, що ковалентний хімічний зв'язок утворюється в результаті формування електронної пари при взаємодії двох атомів, кожний з яких має по одному неспареному електрону із протилежно спрямованими спінами.

Можливий і інший механізм утворення двохцентрового двохелектронного ковалентного зв'язку, а саме при взаємодії частинок, одна з яких має пару електронів А:, а інша - вільну орбіталь □В:



Частинка, що надає для зв'язку двохелектронну хмару, називається донором; частинка з вільною орбітальною, що приймає цю електронну пару, називається акцептором. Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двохелектронної хмари одного атома і вільної орбіталі іншого називається донорно-акцепторним. Прикладом утворення ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом є реакція утворення іона амонію  $NH_4^+$ . Тут молекула  $NH_3$  є донором електронної пари, іон водню – акцептором:

Всі чотири зв'язки в іоні амонію у всіх відносинах рівноцінні, тобто зв'язок, утворений донорно-акцепторним способом, не відрізняється за своїми властивостями від ковалентного зв'язку, створеного за рахунок неспарених електронів взаємодіючих атомів.

Донорно-акцепторна взаємодія можлива і між молекулами. Вона виникає за рахунок електронної пари однієї молекули і вільної орбіталі іншої. За рахунок донорно-акцепторної взаємодії, наприклад, молекул  $BF_3$  і  $NH_3$  утворюється сполука (міжмолекулярний комплекс) сполука  $BF_3 \cdot NH_3$ . При цьому позитивно поляризований атом Бору в  $BF_3$ , який має вільну орбіталь, виступає як акцеп-

тор. Негативно поляризований атом азоту в  $\text{NH}_3$ , який має незв'язану пару електронів, виступає як донор:

Інші типи хімічного зв'язку.

#### *Водневий зв'язок.*

Якщо Гідроген з'єднаний із сильно електронегативним елементом (F, O, N і ін.), він може утворювати ще один додатковий водневий зв'язок, щоправда, значно менш міцний, чим звичайна ковалентний зв'язок. Його зазвичай зображують крапками або пунктиром. Енергія водневого зв'язку 8-40 кДж/моль.

Механізм утворення водневого зв'язку полягає в тому, що дуже маленький за розміром позитивно поляризований атом Гідрогену здатний глибоко проникати в електронну оболонку сусіднього (ковалентно з ним не зв'язаного) негативно поляризованого атома. Внаслідок цього при виникненні водневого зв'язку поряд з електростатичною взаємодією проявляється і донорно-акцепторна взаємодія (донор електронної пари - атом електронегативного елемента, акцептор - протон). Водневий зв'язок досить поширений і відіграє важливу роль при асоціації молекул у процесах кристалізації, розчинення, електролітичної дисоціації й ін. фізико-хімічних процесах. Наприклад, у твердому, рідкому і навіть у газоподібному стані молекули гідроген фториду  $\text{HF}$  асоційовані в зигзагоподібні ланцюжки виду

що обумовлено водневим зв'язком.

Молекула води може утворювати чотири водневі зв'язки, тому що має два атоми водню і дві незв'язані електронні пари:

Ця здатність молекули води обумовлює будову води та льоду.

Водневий зв'язок може бути не тільки міжмолекулярним, але й внутрішньомолекулярним, що характерно для багатьох органічних сполук.

Внаслідок неміцності водневі зв'язки легко розриваються при звичайній температурі, що досить істотно для біологічних процесів.

#### *Іонний зв'язок.*

Зв'язок такого типу здійснюється в результаті взаємного електростатичного притягання протилежно заряджених іонів. Іони можуть бути простими, тобто складаються з одного атома (наприклад, катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , аніони  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), або

складними, тобто складаються із двох або більше атомів (наприклад, катіон  $\text{NH}_4^+$ , аніони  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Здатність елементів утворювати прості іони обумовлена електронною структурою їх атомів. Цю здатність можна оцінити енергією іонізації та спорідненістю атомів до електрона. До типових сполук з іонним типом зв'язку належать галогеніди лужних металів, наприклад,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Cs}$  і т.д.

Електричні заряди іонів спричиняють їхнє притягання та відштовхування й у цілому визначають стехіометричний склад сполуки. Іони можна представити як заряджені кулі, силові поля яких рівномірно розподіляються у всіх напрямках у просторі. Тому кожний іон може притягати до себе іони протилежного знака в будь-якому напрямку. Інакше кажучи, іонний зв'язок на відміну від ковалентної характеризується неспрямованістю.

Зрозуміло, що взаємодія один з одним двох іонів протилежного знака не може призвести до повної взаємної компенсації їхніх силових полів. У силу цього в них зберігається здатність притягати іони протилежного знака і за іншими напрямками. Отже, на відміну від ковалентного іонний зв'язок характеризується також ненасичуваністю.

Внаслідок неспрямованості і ненасичуваності зв'язку енергетично найбільше вигідно, коли кожний іон оточений максимальним числом іонів протилежного знака. Однак через відштовхування однойменних іонів друг від друга стійкість системи досягається лише за певної взаємної координації іонів.

У звичайних умовах іонні сполуки є кристалічними речовинами. Для них поняття простих двоіонних молекул типу  $\text{NaCl}$  і  $\text{CsCl}$  втрачає сенс. Кожний кристал складається з величезного числа іонів:  $\text{Na}_n\text{Cl}_n$  і  $\text{Cs}_n\text{Cl}_n$ .

### *Металевий зв'язок.*

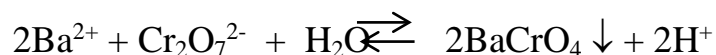
На відміну від ковалентних і іонних сполук у металах невелике число електронів одночасно зв'язує велику кількість атомних ядер, а самі електрони можуть переміщатися в металі. Інакше кажучи, у металах має місце сильно делокалізований хімічний зв'язок. Відповідно до однієї з теорій метал можна розглядати як щільно впаковану структуру з позитивно заряджених іонів, зв'язаних один з одним колективізованими електронами (електронним газом).

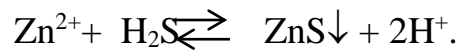
Це пояснює те, що метали відрізняються від інших речовин високою електричною провідністю і теплопровідністю.

## **Лекція № 7. Хімічна рівновага**

### *Закон діючих мас*

Реакції в хімії у своїй більшості оборотні, тобто протікають одночасно в двох взаємно протилежних напрямках. Такі, наприклад, реакції виявлення та відокремлення  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ :



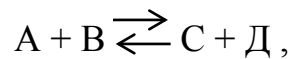


Знак рівності в таких рівняннях замінюється знаком оберненості ( $\rightleftharpoons$ ). З двох одночасно протікаючих реакцій прийнято називати реакцію, що протікає ліворуч - праворуч ( $\rightarrow$ ), *прямою реакцією*, а реакцію, що протікає праворуч- ліворуч ( $\leftarrow$ ) – *зворотною реакцією*.

Оборотні реакції призводять до встановлення хімічної рівноваги, коли в розчині присутні всі речовини, як вихідні, так і ті, що утворилися в результаті реакції. Причиною встановлення *хімічної рівноваги* є вирівнювання швидкостей прямої та зворотної реакцій, що відбувається внаслідок зміни концентрацій реагуючих речовин.

(Як відомо, швидкість хімічних реакцій вимірюється зміною концентрації реагуючих речовин в одиницю часу :  $V = -\frac{dc}{dt}$  ).

Припустимо, що в розчині протікає зворотна реакція:



де А; В; С; Д – різні речовини, що знаходяться в реакційній суміші. Швидкість прямої реакції пропорційна концентрації вихідних речовин А і В.

$$V_1 = k_1[\text{A}][\text{B}] ,$$

де [А]; [В] - концентрації речовин у моль/л ;  $k_1$  – коефіцієнт пропорційності, якій називається *константою швидкості реакції*.

Подібним же чином для швидкості зворотної реакції можна написати

$$V_2 = k_2[\text{C}][\text{D}] .$$

У міру перебігу реакції концентрації речовин А і В зменшуються, а концентрації речовин С і Д зростають. Отже, швидкість прямої реакції повинна згодом убавати, а швидкість зворотної реакції - зростати, починаючи з нуля. Зрештою обидві швидкості стануть рівними.

*Такий стан системи реагуючих речовин, коли швидкості прямої та зворотної реакцій рівні між собою, і є хімічною рівновагою.*

За сталої хімічної рівноваги стільки ж молекул кожної з речовин (А; В; С; Д ) вступає в реакцію в одиницю часу, скільки їх утворюється в результаті перебігу протилежної реакції. Таким чином, хімічна рівновага є рівновагою *рухливою*, або *динамічною*. За рівноваги:  $V_1 = V_2$  .

Підставимо в це рівняння значення  $V_1$  і  $V_2$  :

$$k_1[\text{A}][\text{B}] = k_2[\text{C}][\text{D}] .$$

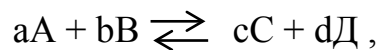
Перенесемо тепер значення концентрацій в одну частину рівняння, а постійні величини  $k_1$  і  $k_2$  – в іншу

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Позначимо  $\frac{k_1}{k_2} = K$  (постійна величина). Тоді

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K.$$

У загальному випадку для реакції



(де  $a$ ;  $b$ ;  $c$ ;  $d$  – відповідні стехіометричні коефіцієнти) умова настання рівноваги визначається рівнянням :

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K. \quad (7.1)$$

« $K$ » називається *константою рівноваги*. Величина цієї константи залежить тільки від температури й тиску, а для реакцій, що протікають у розчинах, - також від природи розчинника. Слід зазначити, що тут мова йде тільки про *ідеальні системи*. У загальному випадку, розчин називається *ідеальним*, якщо в ньому енергія взаємодії  $E$  між будь-якими частками  $A$  і  $B$ , що присутні в розчині (у тому числі молекулами розчинника), однакові та не залежать від природи часток:  $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$ . На практиці ідеальними можна в першому наближенні вважати лише дуже розведені розчини.

Якщо  $K = 1$ , то швидкості прямої та зворотної реакції приблизно рівні. Якщо величина  $K > 1$ , то переважає пряма реакція і динамічну рівновагу зміщено праворуч. Коли  $K < 1$  йде переважно зворотна реакція і рівновагу зміщено ліворуч.

Вираження константи рівноваги (7.1) є математичним формулюванням одного з фундаментальних хімічних законів, який називається *законом діючих мас (ЗДМ)*: для ідеальних систем у стані хімічної рівноваги відношення добутків концентрацій продуктів реакції в ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, до добутку концентрацій вихідних речовин, у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, є величина постійна за даних температури, тиску й у даному розчиннику.

У такому формулюванні ЗДМ справедливий тільки для ідеальних систем. Однак після деякої модифікації він стає справедливим і для реальних систем (з якими має справу хімік).

*Фактори, що впливають на рівновагу в реальних системах*

Фактори, що впливають на рівновагу в реальних системах можна звести до двох основних груп : електростатичні і хімічні взаємодії.

*Електростатичні взаємодії.* Енергія електростатичної взаємодії залежить від природи взаємодіючих часток:

$$E_{AA} \neq E_{BB} \neq E_{AB} .$$

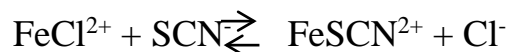
Електростатичні взаємодії, таким чином, призводять до відхилень властивостей розчинів від ідеальних. Рівноваги в таких розчинах у загальному випадку не описуються законом діючих мас (7.1), справедливим для ідеальних систем.

Для нейтральних молекул сили електростатичної взаємодії відносно невеликі та виявляються лише на малих відстанях, тому відхилення властивостей розчинів неелектролітів від ідеальності стають помітними лише за високих концентрацій.

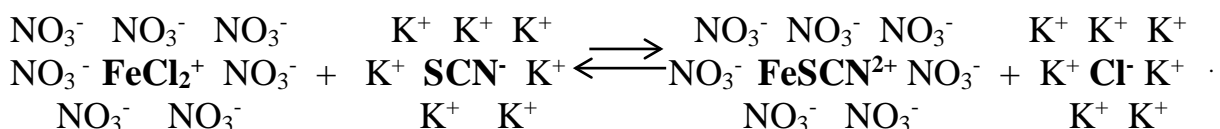
Навпаки, взаємодії між іонами досить сильні та виявляються на великих відстанях. Тому для розчинів електролітів відхилення від ідеальності виражені значно сильніше і виявляються навіть у досить розведених розчинах.

*Теорія сильних електролітів* була запропонована Дебаєм і Хюккелем ще в 1923 році; згодом її успішно розвивали інші вчені, зокрема, радянські хіміки В.К. Семенченко, А.І. Бродський та ін. Відповідно до цієї теорії сильні електроліти, на противагу слабким, цілком іонізовані у водних розчинах. Оскільки встановлено, що просторові решітки кристалів більшості солей складаються не з молекул, а з іонів, очевидно, що молекули повинні бути відсутніми у їхніх розчинах. Рух окремого іона в розчині не може бути цілком вільним, тому що завдяки силам притягання він оточений як би роєм протилежно заряджених часток, тобто так званою *іонною атмосферою*.

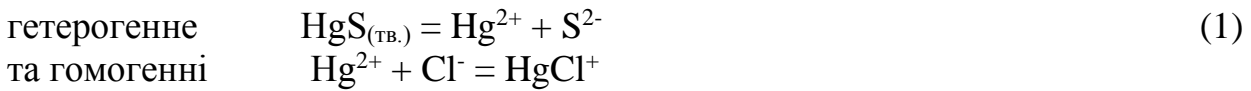
Наслідком дії електростатичних сил є зменшення швидкості руху іонів у розчині. Останнє виражено тим сильніше, чим менше відстані між іонами, тобто чим вище концентрація розчину. Наприклад, реакцію



можна схематично зобразити в такий спосіб :



*Хімічні взаємодії.* У складних хімічних системах ті самі частки беруть участь у декількох рівновагах одночасно. Наприклад, у насиченому розчині HgS у присутності HCl існує безліч рівноваг за участю іонів  $\text{Hg}^{2+}$  і  $\text{S}^{2-}$  :



Під час описування складних хімічних систем звичайно виділяють яку-небудь одну рівновагу, наприклад (1), вважаючи її головною, а інші рівноваги (2-3) – побічними, і розглядають сумарний вплив побічних рівноваг на головну.

*Урахування електростатичних взаємодій. Коефіцієнти активності.* Урахувати вплив електростатичних факторів можна за допомогою прийому, який називається *методом активностей*. Сутність його полягає в тому, що замість концентрацій реагуючих часток [A] використовують величини, які називають активностями  $a$ .

*Активність* – це та концентрація, яку мав би компонент уявного ідеального розчину, що має ті ж термодинамічні властивості, що і даний реальний розчин. Вона має розмірність концентрації (моль/л). ЗДМ запишеться в такий спосіб:

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (7.2)$$

Це вираження застосоване до будь-яких хімічних систем – як ідеальних, так і реальних. У загальному випадку формулювання ЗДМ приймає вигляд: у стані хімічної рівноваги відношення добутків активностей продуктів реакції в ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, до добутку активностей вихідних речовин у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, є величина постійна при даних температурі, тиску й у даному розчиннику.

Відношення активності частки до її рівноважної концентрації називається *коефіцієнтом активності*.

$$\gamma_A = a_A/[A].$$

Коефіцієнти активності іонів у розчинах електролітів можуть бути мірою електростатичних взаємодій у системі. Для ідеальних розчинів електростатичні взаємодії нехтувано малі, активності дорівнюють рівноважним концентраціям і  $\gamma = 1$ .

Коефіцієнти активності іонів залежать не тільки від концентрації сильного електроліту, але, крім того, від концентрації всіх сторонніх іонів, що присутні в розчині. Мірою електростатичної взаємодії між всіма іонами вважають так названу *іонну силу розчину*  $I$ , що обчислюють за формулою

$$I = \frac{1}{2} \sum [A_i] Z_i^2,$$

де  $Z_i$  – заряд іона  $A_i$ ;  $\Sigma$  - сума всіх іонів, що присутні у розчині. Іонна сила (I) має розмірність концентрації (моль/л).

Константу рівноваги  $K$ , виражену через концентрації часток відповідно до рівняння (7.1) називають *концентраційною константою рівноваги*, її значення залежить від іонної сили розчину. Величину  $K^0$  у рівнянні (7.2) називають *термодинамічною константою рівноваги*, її значення не залежить від іонної сили розчину.

ЗДМ указує способи зміни ходу хімічної реакції. Так, якщо необхідно практично цілком перевести речовину  $A$  в продукти реакції  $C$  і  $D$ , варто збільшити концентрацію реагенту  $B$ . З рівняння (7.1) видно, що це спричинить зрушення стану рівноваги в правий бік і зменшення рівноважної концентрації  $A$ . Для досягнення цієї ж мети можна вивести зі сфери взаємодії один із продуктів реакції  $C$  або  $D$ , зв'язавши його в малорозчинну, комплексну або малодисоціюючу сполуку або змінивши ступінь його окислювання.

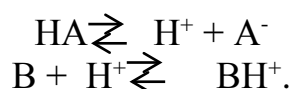
## Лекція № 9. Розчини електролітів

### Протолітична теорія

Теорія заснована на особливостях іона водню. Протон позбавлений електронної оболонки, він на п'ять порядків менше інших іонів і дуже рухливий. Речовини, здатні віддавати протон, називають *кислотами*, а речовини, що приймають протон, - *основами*. Є речовини, здатні бути і донором, і акцептором протона, їх називають *амфолітами*. Кислотами, основами й амфолітами можуть бути незаряджені та заряджені сполуки. Наприклад :

Кислота	Основа	Амфоліт
HCl	Cl <sup>-</sup>	
HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	

Зворотні реакції з перенесенням протона  $H^+$  від кислоти  $HA$  до основи  $B$  називають кислотно-основними напівреакціями:





Кислота і основа, що утворилася *при віддачі протона, складають супряжену пару*. У наведених реакціях це  $HA$  й  $A^-$ ;  $BH^+$  і  $B$ .

#### *Кислотно-основна рівновага у воді*

Вода може діяти і як кислота Бренстеда, і як основа Бренстеда, навіть за відсутності будь-якої розчиненої в ній речовини. Іони гідроксонію і гідроксид-іони існують у воді як результат рівноваги *автопротолізу*.



За  $25^\circ C$  молярна концентрація іонів гідроксонію у воді та молярна концентрація гідроксид-іонів рівні  $10^{-7}$  моль/л.

Величина рівна  $-\lg a_{H_3O^+}$  позначається  $pH$ . Відповідно,  $-\lg a_{OH^-} = pOH$ .

Для чистої води при  $25^\circ C$   $pH = -\lg(10^{-7}) = 7$ . Це нейтральне середовище. Якщо  $a_{H_3O^+} < 10^{-7}$  моль/л,  $pH > 7$ , середовище лужне. Якщо  $a_{H_3O^+} > 10^{-7}$  моль/л,  $pH < 7$ , середовище кисле.

Характеристикою рівноваги автопротолізу (9.1) є *константа автопротолізу*. Константа автопротолізу води позначається  $K_W$  або  $K_{H_2O}$  і називається *іонним добутком води*:

$$K_W = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}, \text{ за } 25^\circ C.$$

$$pK_W = -\lg K_W = 14, \text{ за } 25^\circ C.$$

Важливість рівноваги автопротолізу полягає в тому, що хоча індивідуальна концентрація іонів гідроксонію або гідроксид-іонів може змінюватися з додаванням до розчину кислоти або основи, добуток концентрацій (активностей) цих іонів завжди залишається рівним  $K_W$ :

$$pK_W = pH + pOH.$$

#### *pH розчинів солей*

Коли кислота в розчині цілком нейтралізована основою, то при цьому виходить розчин солі відповідної супряженої пари кислота-основа. Цей розчин часто утворюється в аналітичних методиках і розрахунок точного значення  $pH$  такого розчину може бути дуже важливий. Прикладом може бути  $pH$  у точці еквівалентності або в кінцевій точці кислотно-основного титрування.

Солі у всіх випадках можуть бути розглянуті як сильні електроліти, так що сіль  $AB$ , отримана з кислоти  $HA$  і основи  $B$  буде цілком дисоційована в розчині. Якщо кислота і основа сильні, то ніяких подальших реакцій не протікає і  $pH$  розчину не змінюється після утворення солі. Однак, якщо якийсь з компонентів або обидва (кислота та основа) слабкі, то буде виникати більш складна ситуація.

Зручно розглянути три окремих випадки:

- а) слабка кислота – сильна основа;
- б) сильна кислота – слабка основа;
- в) слабка кислота – слабка основа.

Розглянемо кожен із них.

Розчин, що містить слабку кислоту та сильну основу.

Супряжена основа  $A^-$  буде реагувати з водою і піддаватися *гідролізу*,



утворюючи кислоту, що не дисоціює і гідроксид іони, що супроводжується зростанням рН. Константа рівноваги для цієї реакції відома як *константа гідролізу*  $K_h$ :

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

Термін  $[H_2O]$  відповідно до конвенції опущений.  $K_h$  легко можна зв'язати з  $K_w$  і  $K_a$  наступним рівнянням:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+][OH^-][HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = K_h \quad (4.3)$$

Рівняння (9.2) показує, що кількості  $HA$  і  $OH^-$ , отримані в результаті гідролізу, однакові. Крім того, якщо припустити, що тільки малу кількість солі гідролізовано, концентрація  $C$  розчиненої солі приблизно така ж, як концентрація  $A^-$ . Тоді з (4.3)

$$K_w/K_a = [OH^-]^2/C \quad \text{і} \quad [OH^-] = \left(CK_w/K_a\right)^{1/2}$$

З рівняння константи автопротолізу води

$$[H^+] = K_w/[OH^-], \text{ звідки } [H^+] = \left(K_w K_a / C\right)^{1/2} \text{ й остаточно}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C .$$

рН розчину буде залежати від  $pK_a$  кислоти і від концентрації солі в розчині. Наприклад, рН розчину ціаніду натрію може бути розрахована в такий спосіб:

$$pK_a \text{ для HCN} = 9,22$$

$$pH = 7,0 + 4,6 + 1/2 \log C = 11,6 + 1/2 \log C .$$

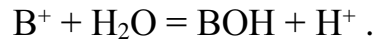
Таким чином, коли  $C = 1$  моль/л,  $pH = 11,6$

$$C = 0,1 \text{ моль/л, } pH = 11,1$$

$$C = 2 \text{ моль/л, } pH = 11,8.$$

Сильна кислота – слабка основа.

Тут також протікає гідроліз, що веде до утворення іонів водню та зниженню рН:



Аналогічно записується вираження для рН:

$$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C .$$

Слабка кислота – слабка основа.

У цьому випадку будуть протікати обидва процеси, описані вище, і рН розчину буде залежати від відносних значень  $pK_a$  і  $pK_b$  і не буде залежати від концентрації:

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b .$$

*Буферні розчини*

У самому широкому розумінні *буферними* називають системи, що підтримують певне значення будь-якого параметра зі зміною складу. Буферні розчини можуть бути кислотно-основними – підтримують постійне значення рН з введенням кислот або основ; окислювально-відновними – зберігають постійним потенціал системи з введенням окислювачів або відновників; відомі іонобуферні розчини, у яких підтримується постійне значення  $p_{\text{Іон}}$ . Буферний розчин є супряженою парою; зокрема кислотно-основні – супряжену кислотно-основну пару. Наприклад, ацетатний буферний розчин складається з  $CH_3COOH$  і  $CH_3COONa$ , амонійний – з  $NH_3$  і  $NH_4Cl$ , фосфатний – з  $NaH_2PO_4$  і  $Na_2HPO_4$ .

Розрахунок рН буферних розчинів. У розчині, що містить супряжену пару, установлюються рівноваги:



Обидві рівноваги сильно зрушені ліворуч, оскільки в розчині знаходяться достатні кількості як кислоти  $HA$ , так і основи  $A^-$ . Константа рівноваги (9.4) є константою кислотності  $HA$ :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} ,$$

Звідси

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}.$$

Оскільки рівноваги зрушені ліворуч, можна в першому наближенні вважати, що

$$[HA] \approx C_{HA} \text{ і } [A^-] \approx C_{A^-}, \text{ тому } [H_3O^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}, \text{ і}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}.$$

Це *рівняння Гендерсона-Хассельбаха*.

До того ж вираження ми прийшли б виходячи з рівноваги (9.5). Помітимо, що рівняння не змінюється, якщо кислота заряджена, а супротивна основа – ні, або обидва компоненти несуть заряд. У загальному випадку

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{осн.}}{C_{кисл.}}.$$

Під час виведення цього рівняння не враховуємо іони водню, отримані за рахунок дисоціації води, думаючи, що автопротолиз подавлено в присутності HA й A<sup>-</sup>.

Властивості буферних розчинів. Значення рН буферного розчину залишається незмінним під час розведення, оскільки відношення  $\frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$  не змінюється.

І лише за надто значного розведення (у 10<sup>4</sup> разів і більш) варто врахувати автопротолиз води: значення рН при цьому може змінитися на 0,5 - 1,0 одиниць рН.

Буферні розчини мало змінюють рН з додаванням кислоти або основи. Дійсно, з додаванням до водного розчину, що містить HA й A<sup>-</sup>, сильної кислоти іони гідроксонію взаємодіють з основою A<sup>-</sup>, утворюючи кислоту HA. При цьому сумарна концентрація A<sup>-</sup> і HA зберігається; змінюється співвідношення [HA]/[A<sup>-</sup>], але логарифм цього відношення змінюється мало. Аналогічно, з додаванням до буферного розчину сильної основи гідроксид-іони реагують з кислотою HA, утворюючи основу A<sup>-</sup>. Співвідношення концентрацій компонентів змінюється, але на значенні рН це мало відбивається.

Буферна ємність. Очевидно, що додавати сильну кислоту або основу до буферного розчину і сподіватися на несуттєву зміну рН можна лише у визначених межах. Кожен буферний розчин характеризується опірністю до змін. Кількісно її виражають *буферною ємністю*  $\pi$ . Вона визначається числом молів еквівалентів сильної кислоти або основи, який потрібно додати до 1 літра буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю:

$$\pi = -\frac{dC_{кисл.}}{dpH} \text{ і } \pi = \frac{dC_{осн.}}{dpH},$$

де  $dc$  – приріст концентрації сильної кислоти або основи, що викликав зміну на  $dpH$  (знак мінус указує на зменшення  $pH$  з додаванням сильної кислоти  $HA$ ).

Таким чином, чим більшу кількість кислоти або основи необхідно додати до буферного розчину, щоб викликати помітну зміну  $pH$ , тим вище його буферна ємність. У загальному випадку буферна ємність розчину максимальна, коли обидва компоненти буферного розчину присутні в еквівалентних кількостях, тобто коли відношення  $C_A/C_{HA} = 1$  і  $pH = pK_a$ . Якщо це співвідношення зміниться в будь-який бік, буферна ємність зменшиться.

Кислота може бути використана для приготування буферного розчину що має  $pH$  у межах  $pK_a \pm 1$  цієї кислоти. Іншими словами, будь-який буфер може бути використаний як буфер тільки в межах двох одиниць  $pH$  у залежності від значення  $pK_a$  або  $pK_b$ :

$$pH_{\text{limits}} = pK_a \pm 1 \quad \text{або} \quad pK_b \pm 1.$$

Наприклад, для ацетатного буфера  $pK_a = 4,8$ . Кращий ацетатний буферний розчин (з максимальною буферною ємністю) буде при  $pH = pK_a = 4,8$ ;  $pH_{\text{limits}} = 3,8 \div 5,8$ .

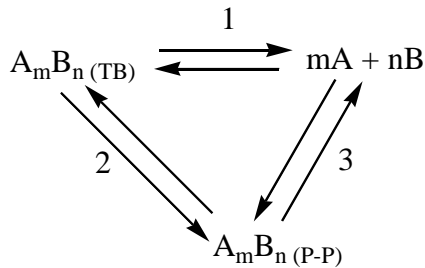
#### *Рівновага в системі осад-розчин. Добуток розчинності*

Реакції утворення важкорозчинних сполук-осадів застосовуються в аналітичній хімії для розділення іонів, а також для їхнього виявлення в якісному аналізі та для гравіметричного і титриметричного осаджувального визначення в кількісному аналізі. Процеси осадження та розчинення сполук є складними фізико-хімічними процесами і мають велике значення не тільки в хімічному аналізі, але і для розділення і виділення різних речовин у хімічній технології.

Здатність до осадження залежить від багатьох факторів: властивостей катіонів і аніонів, що входять до складу важкорозчинної сполуки, концентраційних умов, у яких проводять процес осадження,  $pH$  розчину, температури, іонної сили розчину, складу і вмісту інших речовин у розчині, що не повинні брати непосередньої участі в утворенні осаду, однак можуть осаджуватися з ним або, навпаки, перешкоджати осадженню. Усе це необхідно враховувати під час проведення реакції осадження.

Процес осадження – рівноважний процес. Тверда речовина переходить у розчин, а розчинена речовина у свою чергу переходить у тверду фазу. Якщо кількість речовини, що переходить у розчин за одиницю часу, дорівнює кількості речовини, що виділяється за той же час у тверду фазу, то це означає, що відбулося насичення розчину. Розчин, що відповідає такому стану називають *насиченим* розчином. Концентрація насиченого розчину за даної температури є величиною постійною.

Спрощену схему рівноваг між осадом  $A_mB_n$  і його насиченим розчином можна представити у вигляді:



(заряди іонів А та В для простоти опущено).

Для сполук, кристалічні ґрати яких складаються з іонів ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ), переважає процес 1, для сполук з молекулярними ґратами ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) – процес 2.

Термодинамічна константа рівноваги 1 (рівноваги між малорозчинною сполукою і її іонами в розчині) називається *термодинамічним добутком розчинності*  $K_s^0$  і записується як

$$K_s^0 = a_A^m \cdot a_B^n \quad (9.6)$$

(оскільки для чистої твердої речовини  $A_m B_n$   $a = 1$ ). З цього вираження випливає правило добутку розчинності: *добуток активностей іонів у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, у насиченому розчині малорозчинного електроліту є величина постійна для даного розчинника, температури, тиску.*

Це правило справедливе як для сильних, так і для слабких електролітів, як для ідеальних, так і для реальних систем. У реальних системах, однак, замість активностей зручніше використовувати концентрації. Відповідно, замість термодинамічного добутку розчинності  $K_s^0$  використовують *концентраційні добутки розчинностей – реальний*

$$K_s = [A]^m [B]^n$$

( $I \neq 0$ , побічні реакції відсутні)

і умовний

$$K'_s = C_A^m \cdot C_B^n$$

(протікають побічні реакції).

Зв'язок між різними добутками розчинності можна виразити формулами

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \quad (9.7)$$

$$K'_s = \frac{K_s}{\alpha_A^m \cdot \alpha_B^n} = \frac{K_s^0}{\alpha_A^m \cdot \alpha_B^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \quad (9.8)$$

*Розчинність. Зв'язок між добутком розчинності та розчинністю*

*Розчинністю* називається загальна концентрація речовини в її насиченому розчині. Таким чином, розчинність складається з концентрацій усіх форм, у яких дана речовина присутня в розчині. Такими формами можуть бути сольватовані іони А та В, продукти їхніх побічних реакцій і різноманітні асоціати, включаючи нейтральні молекули  $A_mB_n$ . Наприклад, у насиченому розчині  $Fe^{3+}$ ;  $Fe(OH)^{2+}$ ;  $Fe(OH)_3$ ;  $Fe_2(OH)_2^{4+}$  і багато інших.

Розглянемо випадок, коли в розчині знаходяться лише іони осаду і, можливо, продукти їхніх побічних реакцій. Складову розчинності, зумовлену їхньою присутністю, будемо називати *іонною розчинністю*.

З розчиненням речовини  $A_mB_n$  під час відсутності надлишку одного з однойменних іонів (А або В) його іони переходять в розчин у стехіометричних кількостях: якщо в 1 л розчину перейшло  $S$  моль  $A_mB_n$ , то загальні концентрації іонів А та В складають, відповідно,  $m$  і  $n$  моль/л. Підставляючи ці величини в рівняння  $K'_S = C_A^m \cdot C_B^n$ , одержуємо:

$$K'_S = (mS)^m (nS)^n.$$

Звідси *іонна розчинність* дорівнює

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K'_S}{m^m n^n}}.$$

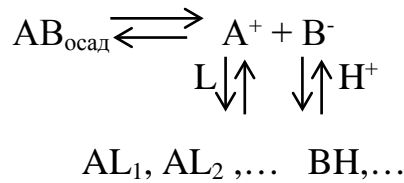
Формула справедлива для розрахунку іонної розчинності будь-яких реальних систем. Величину умовного добутку розчинності, що входить у цю формулу, варто попередньо розрахувати на підставі табличних термодинамічних констант  $K_S^0$  за формулою (9.6). Якщо в системі не протікають побічні реакції ( $\alpha_A = \alpha_B = 1$ ), то замість  $K'_S$  досить розрахувати реальний добуток розчинності  $K_S$  за формулою (9.7), а замість загальних  $C_A$  та  $C_B$  використовувати рівноважні концентрації однойменних іонів  $[A]$  і  $[B]$ . Якщо до того ж іонна сила розчину досить мала і  $\gamma_A = \gamma_B = 1$ , то можна використовувати безпосередньо табличне значення  $K_S^0$ .

*Фактори, що впливають на розчинність*

Вплив однойменного іона. Активності (концентрації) катіона й аніона малорозчинного електроліту в розчині не можуть вільно змінюватися, тому що вони взаємозв'язані вираженням (9.6) константи розчинності. Збільшення активності (концентрації) одного з цих іонів спричиняє зменшення активності (концентрації) іншого. Це рівнозначно зменшенню концентрації розчинених моль малорозчинного електроліту, тобто зі збільшенням концентрації однойменного іона розчинність зменшується. Це явище називається *ефектом однойменного іона*, ним широко користуються в гравіметричному аналізі для кількісного осадження малорозчинних сполук.

Вплив іонної сили. Збільшення іонної сили розчину призводить до зменшення коефіцієнтів активності іонів осаду, збільшення реального добутку розчинності і, як наслідок, до збільшення розчинності осаду. Це – *сольовий ефект*. Він спостерігається завжди зі збільшенням концентрації електроліту в розчині малорозчинної сполуки.

Вплив конкуруючих реакцій. Іони осаду можуть вступати в реакції з компонентами розчину — іонами розчинника ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  — у випадку води), власними іонами, сторонніми речовинами. Загальна розчинність осаду в цих випадках складається з концентрацій усіх форм, що утворюють його катіон і аніон. Наприклад, нехай аніон осаду АВ протонізується, а катіон утворює комплекси з речовиною L:



тоді (при відсутності надлишку однойменного іона)

$$S = C_A = C_B = [\text{A}] + [\text{AL}] + [\text{AL}_2] + \dots = [\text{B}^-] + [\text{BH}] + \dots$$

Наявність конкуруючих реакцій завжди веде до підвищення розчинності аж до повного розчинення осаду.

Регулюванням рН і концентрації ліганду вдається підібрати умови розчинення, осадження, розділення і запобігання осадження речовин.

Окислювання і відновлення іонів малорозчинного електроліту. Якщо в насиченому розчині малорозчинного електроліту катіон або аніон окислюють або відновлюють, рівновага порушується й у розчин переходять додаткові кількості твердої фази. Вплив окислювача (відновника) звичайно зручно з'ясувати за допомогою константи сумарної рівноваги.

Вплив температури та розчинника. Температура та розчинник впливають на величини  $K_S^0$  і, як наслідок, на розчинність.

Характер впливу температури на величину  $K_S^0$  визначається знаком  $\Delta H^0$  (ентальпія реакції): коли  $\Delta H^0 < 0$  (екзотермічний процес) величина  $K_S^0$  із збільшенням температури зменшується, коли  $\Delta H^0 > 0$  (ендотермічний процес) – зростає. У переважній більшості випадків процеси розчинення твердих речовин — ендотермічні. Це пов'язано з великими витратами енергії, що необхідні для руйнування кристалічних ґрат і не компенсуються виділенням теплоти за рахунок сольватації розчинених часток. Тому зі зростанням температури розчинність малорозчинних сполук, як правило, збільшується. Зменшення розчинності зі зростанням температури зустрічається рідко і пов'язано, як правило, зі зміною структури кристалічних ґрат.



Підвищення розчинності осаду під час нагрівання використовують у гравіметричному аналізі для одержання крупнокристалічних осадів, зниження під час охолодження – для більш повного осадження речовин.

На розчинність осадів дуже впливає розчинник. Осади, що складаються з неорганічних іонів, як правило, розчинні у воді значно краще, ніж в органічних розчинниках. Напроти, осади, що містять великі гідрофобні органічні фрагменти (диметилглюксимат нікелю, оксихінолінати, діетилдітіокарбамінати металів) більш розчинні в органічних розчинниках.

На різній розчинності речовин у різних розчинниках засновано багато екстракційних методів розділення і концентрування.

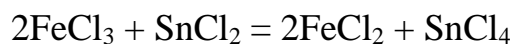
Додавання до води органічних розчинників широко використовують у практиці аналізу для збільшення або зменшення розчинності речовин. Наприклад, для збільшення повноти осадження сульфату кальцію з водних розчинів до них додають етанол.

## Лекція № 10. Процеси окиснення-відновлення. Окисно-відновні реакції

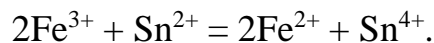
*Окислювально-відновні системи. Окислювально-відновні потенціали редокс-пар. Рівняння Нернста*

Багато реакцій, що представляють інтерес для хімії, є окислювально-відновними.

Розглянемо окислювально-відновну реакцію

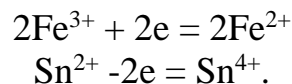


або в іонній формі:



Тут у ролі окислювача виступають іони тривалентного заліза  $\text{Fe}^{3+}$ , а в ролі відновника – іони двовалентного олова  $\text{Sn}^{2+}$ .

Відповідні *напівреакції* можна записати у вигляді:



У даній окислювально-відновній реакції беруть участь два електрони. Тут є дві *редокс-пари*  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$ , кожна з яких містить *окислену форму* ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) і *відновлену форму* ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ). Під час написання окислена і відновлена форми розділяються вертикальною рисою.

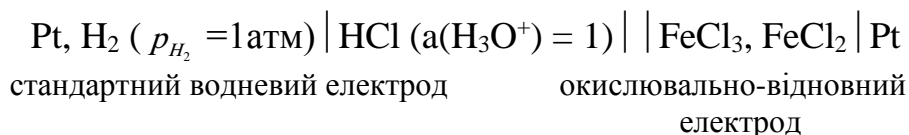
*Редокс-пара* – це система з окисленої та відновленої форм даної речовини, у якій окислена форма (окислювач) є акцептором електронів і відновлюється, приймаючи електрони, а відновлена форма виступає в ролі донора електронів і окислюється, віддаючи електрони.

У будь-якій окислювально-відновній реакції беруть участь, принаймні, дві редокс-пари.

Ефективність окисних або відновних властивостей даної речовини залежить від її природи, від умов протікання окислювально-відновної реакції та визначається величиною *електродного потенціалу редокс-пари (окислювально-відновного потенціалу редокс-пари, редокс-потенціалу)*.

За визначенням *умовний (відносний) окислювально-відновний потенціал редокс-пари* – це електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного ланцюга, складеного з даного окислювально-відновного електрода і стандартного водневого електрода. При цьому в схемі запису гальванічного елемента стандартний водневий електрод записується ліворуч, а даний окислювально-відновний електрод – праворуч.

Так, наприклад, у випадку редокс-пари  $\text{FeCl}_3 \mid \text{FeCl}_2$  відповідний оборотно працюючий гальванічний ланцюг позначається в такий спосіб:



За визначенням ЕРС цього ланцюга дорівнює відносному окислювально-відновному потенціалу редокс-пари  $\text{FeCl}_3 \mid \text{FeCl}_2$ .

Якщо в окислювально-відновній реакції не беруть участь іони водню, то в загальному випадку *реальний умовний окислювально-відновний потенціал E* редокс-пари описується *рівнянням Нернста*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{окисл})}{a(\text{відн})}, \quad (10.1)$$

де  $E^0$  – *стандартний окислювально-відновний потенціал редокс-пари*;  $n$  – число електронів, що беруть участь в окислювально-відновній реакції;  $R=8,314$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> – універсальна газова стала;  $F$  – число Фарадея,  $\approx 96500$  Кл/моль;  $T$  – температура в Кельвінах, при якій протікає даний окислювально-відновний процес;  $a(\text{окисл})$  і  $a(\text{відн})$  – активність окисленої і відновленої форм відповідно.

Наприклад, для редокс-пари  $\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$  ( $n = 1$ ) рівняння набуває вигляд:

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

Якщо активність окисленої і відновленої форм дорівнює одиниці, тобто обидві форми знаходяться в *стандартних станах*  $a(\text{окисл}) = 1$  і  $a(\text{восст}) = 1$ , то другий доданок у правій частині рівняння (5.1) перетворюється в нуль ( $\ln 1 = 0$ ) і тоді  $E = E^0$ .

Таким чином, *стандартний окислювально-відновний потенціал  $E^0$  редокс-пари* – це такий потенціал редокс-пари, коли всі учасники окислювально-

відновної реакції знаходяться в стандартних станах, тобто їхні активності дорівнюють одиниці.

Для багатьох редокс-пар стандартні окислювально-відновні потенціали визначені за кімнатної температури і наводяться у відповідних довідниках.

У багатьох випадках, у тому числі дуже часто й в аналітичній хімії замість рівняння (10.1) використовують рівняння (10.2), у якому активності замінені на концентрації:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(\text{окисл})}{C(\text{відн})} . \quad (10.2)$$

Рівняння (10.2) справедливо, по-перше, для сильно розведених розчинів, коли коефіцієнти активності окисленої та відновленої форм дорівнюють одиниці, а тому числові значення концентрацій і активностей збігаються. По-друге, рівняння (10.2) можна використовувати і тоді, коли розчини не є сильно розведеними, але коефіцієнти активності окисленої та відновленої форм приблизно однакові внаслідок близькості хімічної природи обох форм (наприклад, для хінону і гідрохінону у випадку потенціалу хінгідронного електрода).

Якщо температура кімнатна ( $T = 298,15\text{K}$ ), то, переходячи до десяткових логарифмів, рівняння (10.1) і (10.2) можна представити у формі (10.3) і (10.4) відповідно:

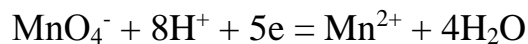
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{окисл})}{a(\text{відн})} ; \quad (10.3)$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(\text{окисл})}{C(\text{відн})} ; \quad (10.4)$$

оскільки в цьому випадку  $2,3RT/F = 0,0592 \approx 0,059$  (множник 2,3 з'являється під час переходу від натуральних логарифмів до десяткових  $\ln = 2,3\lg$ ).

На практиці в аналітичних розрахунках часто використовують рівняння Нернста у формі (10.4).

Якщо в окислювально-відновних реакціях беруть участь іони водню, то у вираження для окислювально-відновного потенціалу редокс-пари входять також активності іонів водню  $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Знайдемо, наприклад, окислювально-відновний потенціал редокс-пари  $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ , що бере участь у напівреакції



Для цієї редокс-пари ( $n = 5$ ) рівняння Нернста набуває вигляд:

$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) a(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{a(\text{Mn}^{2+})} \quad (10.5)$$

або, переходячи до концентрацій за кімнатної температури, маємо:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-)C(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{C(\text{Mn}^{2+})}. \quad (10.6)$$

Рівняння Нернста описують *реальні потенціали*.

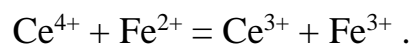
*Реальний умовний (відносний) окислювально-відновний потенціал* – це потенціал редокс-пари за умови, що учасники реакції знаходяться в реальних умовах, а не в стандартних станах. Реальні потенціали розраховують за формулами (10.1), (10.2), (10.3), (10.4) і за формулами типу (10.5), (10.6). Реальні потенціали редокс-пар можуть істотно відрізнятися від їхніх стандартних потенціалів за тієї ж температури.

Окислювально-відновні потенціали редокс-пар залежать від природи учасників окислювально-відновної реакції та розчинника, температури, тиску (в основному тоді, коли хоча б один з реагентів – газ), присутності сторонніх електродитів та інших речовин.

Чим *більше* окислювально-відновний потенціал даної редокс-пари, тим *більш сильним окислювачем* є окислена форма цієї редокс-пари. Чим *менше* окислювально-відновний потенціал даної редокс-пари, тим *більш сильним відновником* є відновлена форма цієї редокс-пари.

*Потенціал (електрорушійна сила, ЕРС) реакції*

Розглянемо окремий випадок. Нехай у системі (у розчині) протікає окислювально-відновна реакція



При цьому число електронів, що беруть участь у даному окислювально-відновному процесі, дорівнює одиниці:  $n = 1$ .

Кожна з двох редокс-пар  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  характеризується своїм окислювально-відновним потенціалом, що відповідно до співвідношення (10.1) описуються формулами:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+})}{a(\text{Ce}^{3+})};$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

Назвемо *потенціалом реакції E*, або *електрорушійною силою (ЕРС) реакції* величину, рівну різниці окислювально-відновних потенціалів редокс-пар (тобто їхніх електродних потенціалів). У розглянутому випадку

$$E = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+})a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Ce}^{3+})a(\text{Fe}^{3+})}.$$

Змінимо під знаком логарифма чисельник і знаменник місцями і позначимо символом  $E^0$  різницю стандартних потенціалів

$$E^0 = E_1^0 - E_2^0.$$

Тоді рівняння для потенціалу (ЕРС) обговорюваної реакції запишеться у вигляді:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{3+})a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Ce}^{4+})a(\text{Fe}^{2+})},$$

де  $E^0$  – стандартний потенціал реакції (стандартна ЕРС реакції). У чисельнику під знаком логарифма записаний добуток активностей продуктів реакції, а в знаменнику – добуток активностей вихідних речовин.

Якщо активності реагентів приблизно замінити на концентрації, то за кімнатної температури, для потенціалу реакції в розглянутому окремому випадку можна записати спрощене рівняння Нернста:

$$E = E^0 - 0,059 \lg \frac{C(\text{Ce}^{3+})C(\text{Fe}^{3+})}{C(\text{Ce}^{4+})C(\text{Fe}^{2+})}.$$

У загальному випадку для окислювально-відновної реакції її потенціал (ЕРС)

$$E = E_1 - E_2,$$

де  $E_1$  і  $E_2$  – окислювально-відновні потенціали двох редокс-пар, описується рівнянням Нернста у вигляді:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{\prod_k a_k^{v_k}},$$

де  $E^0 = E_1^0 - E_2^0$  – стандартний потенціал реакції (стандартна ЕРС);  $n$  - число електронів, що беруть участь у реакції;  $a_i$  і  $a_k$  – відповідно активності продуктів реакції та вихідних речовин;  $v_i$  і  $v_k$  – стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції та вихідних речовин відповідно; добутки  $\prod$  беруться по всіх продуктах реакції і вихідних речовин.

З переходом до концентрацій замість активностей для кімнатної температури, рівняння приймає вигляд:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod_i C_i^{v_i}}{\prod_k C_k^{v_k}}.$$

*Напрямок протікання окислювально-відновної реакції*

Урахування знака потенціалу окислювально-відновної реакції ( $E > 0$ ,  $E < 0$ ,  $E = 0$ ) дозволяє визначати напрямок протікання реакції в заданих умовах.

Якщо потенціал  $E$  окислювально-відновної реакції більше нуля ( $E = E_1 - E_2 > 0$ ), то реакція протікає в прямому напрямку відповідно до запису рівняння реакції. Якщо, навпаки, потенціал реакції менше нуля ( $E = E_1 - E_2 < 0$ ), то реакція протікає в зворотному напрямку відповідно до запису рівняння реакції. Якщо ж потенціал реакції дорівнює нулю ( $E = E_1 - E_2 = 0$ ) тобто  $E_1 = E_2$  (є рівність окислювально-відновних потенціалів обох редокс-пар, що беруть участь у реакції), то система знаходиться в стані стійкої хімічної рівноваги.

Покажемо, що це дійсно так. З термодинамічної теорії електрорушійних сил і електродних потенціалів відомо, що потенціал реакції (її ЕРС)  $E$  зв'язаний зі зміною енергії Гіббса  $\Delta G$  при протіканні даної реакції співвідношенням (10.7):

$$\Delta G = -nFE, \quad (10.7)$$

а стандартний потенціал реакції (її стандартна ЕРС)  $E^0$  зв'язаний зі стандартною зміною енергії Гіббса  $\Delta G^0$  реакції рівнянням:

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

З термодинаміки рівноважних процесів відомо також, що якщо зміна енергії Гіббса  $\Delta G$  у будь-якій хімічній реакції менше нуля ( $\Delta G < 0$ ), то ця реакція протікає в прямому напрямку відповідно до запису рівняння реакції. Якщо  $\Delta G > 0$ , то реакція йде в зворотному напрямку відповідно до запису рівняння реакції. Якщо ж  $\Delta G = 0$ , то в системі встановлюється стійка хімічна рівновага.

З урахуванням формули (10.7), оскільки завжди  $n > 0$  і  $F > 0$ , неважко бачити, що: коли  $\Delta G < 0$  потенціал реакції  $E > 0$ ;

коли  $\Delta G > 0$  потенціал реакції  $E < 0$ ;

коли  $\Delta G = 0$  потенціал реакції  $E = 0$ , що і було потрібно показати.

Аналогічні висновки справедливі й тоді, коли всі реагенти знаходяться в стандартних станах:

коли  $\Delta G^0 < 0$  стандартний потенціал реакції  $E^0 > 0$ ;

коли  $\Delta G^0 > 0$  стандартний потенціал реакції  $E^0 < 0$ ;

коли  $\Delta G^0 = 0$  стандартний потенціал реакції  $E^0 = 0$ .

Зазначимо, що така ситуація, коли всі учасники окислювально-відновної реакції одночасно знаходяться в стандартних станах (тобто їхні активності, концентрації та коефіцієнти активності дорівнюють одиниці), часто практично нереалізована і її варто розглядати як абстрактну, гіпотетичну.

*Вплив різних факторів на значення окислювально-відновних потенціалів і напрямок протікання окислювально-відновних реакцій*

Окислювально-відновні потенціали редокс-пар і, таким чином, потенціали окислювально-відновних реакцій залежать від природи реагентів і розчинника,

концентрацій реагентів, рН середовища, температури, присутності інших речовин у розчині. Від тих же факторів залежить і напрямок протікання окислювально-відновної реакції.

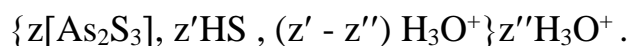
## Лекція № 11. Дисперсні системи. Колоїди

### *Колоїдоутворення*

Розміри кристалів, одержуваних під час утворення осаду, залежать головним чином від числа виникаючих центрів кристалізації. Якщо виникає дуже багато таких центрів, їхнє зростання припиняється ще до того, як кристали набувають помітних розмірів. Такі дрібні кристали можуть тривалий час залишатися в розчині, утворюючи мікрогетерогенну систему, у якій окремі частки відокремлені один від одного і від розчину поверхнею розділу. Подібні мікрогетерогенні системи називають *колоїдними розчинами*. У світлі, що проходить крізь них, вони здаються прозорими, а під час бічного розглядання – каламутними.

Колоїдні частки звичайно містять від  $10^3$  до  $10^9$  атомів. Їхні розміри коливаються в межах від 1 до 100 нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ), маса дорівнює тисячам і десяткам тисяч вуглецевих одиниць. Завдяки невеликим розмірам колоїдні частки проходять через пори фільтрувального паперу і можуть бути відокремлені від розчину тільки за допомогою дуже щільних фільтрів, виготовлених, наприклад, з колодію або пергаменту.

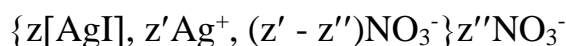
Колоїдні частки мають електричний заряд, придбаний ними в результаті адсорбції іонів з розчину. При цьому іони, адсорбовані на поверхні твердої частки, названої *ядром*, притягають з розчину протиіони, частина яких у такий спосіб виявляється зв'язаною з ядром. Такі колоїдні частки, названі ще *гранулами*, з іншими протиіонами складають *міцелу*. Сказане можна пояснити на прикладі колоїдного сульфїду миш'яку (3):



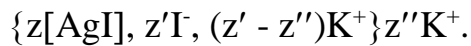
У даному випадку ядром є частка сульфїду миш'яку (3). Гідросульфід-іони утворюють первинний шар адсорбованих іонів. Разом з цими іонами і зв'язаними протиіонами гідроксонію ядро утворює колоїдну частку – гранулу (включена у фігурні дужки). Колоїдна частка і вільні (дифузійні) протиіони складають міцелу.

У тому самому колоїдному розчині всі частки мають заряд з однаковим знаком, тому вони відштовхуються один від одного. Цим пояснюється стійкість колоїдних систем.

Залежно від умов одержання колоїдні частки тієї ж самої речовини можуть мати як позитивний, так і негативний заряд. Якщо, наприклад, до розчину нітрату срібла, узятому в надлишку, додають розчин йодиду калію, колоїдні частки, що утворюються, мають позитивний заряд:



Якщо, навпаки, беруть надлишок йодиду калію, частка має негативний заряд:



Колоїдні частки нерідко стабілізуються не тільки адсорбованими іонами, але й адсорбованими молекулами розчинника. Такі колоїдні частки називають *ліофільними* (*гідрофільними* у випадку водних розчинів) на відміну від перших, котрих називають *ліофобними* (*гідрофобними*). Якщо ліофобні колоїдні розчини зазвичай мало стійкі та їх можна одержати з концентрацією не більш 1%, то ліофільні можуть бути значно більш концентрованими.

Процес об'єднання окремих колоїдних часток у більш великі агрегати, що потім легко осаджуються, називають *коагуляцією*. Для коагуляції колоїдних розчинів необхідно створити умови, коли частки будуть утрачати заряд. При цьому немає необхідності знижати заряд до нуля. Досить, щоб він знизився до деякого мінімального значення.

Гідрофобні колоїдні розчини порівняно легко коагулюють, коли до них додають деяку кількість електроліту. Іони електроліту при цьому в достатньому ступені нейтралізують заряд колоїдних часток. Тому важливе значення має заряд того іона електроліту, що додається, який заряджений протилежно колоїдним часткам. Одно-, двох- і тризаряджені іони викликають однаковий коагуляційний ефект, у співвідношенні їхньої концентрації 500 : 10 : 1.

Крім заряду коагулюючу здатність іона визначають також його розміри, ступінь гідратації і т.ін. Звичайно коагулююча здатність збільшується поряд зі зростанням здатності до адсорбції, наприклад, у наступних рядках:



Стійкість колоїдного розчину може сильно залежати від рН. Наприклад, коли первинний шар утворюють аніони, що мають сильно виражені основні властивості (тенденцію приєднувати протони), підвищення кислотності розчину призводить до протонування цих іонів, унаслідок чого заряд колоїдних часток зменшується.

Кількість іонів, адсорбованих ядром колоїдної частки, і, отже, стійкість самих часток також залежать від температури. З підвищенням температури іони десорбуються і стійкість знижується.

Коагуляцію можна викликати також зливанням двох колоїдних розчинів, що мають протилежно заряджені частки. Це спостерігається, наприклад, під час зливання колоїдних розчинів гідроксиду заліза (3) (позитивний заряд) і сульфїду миш'яку (3) (негативний заряд): в осад виділяється суміш обох речовин. Негативно заряджені частки колоїдного розчину кремнієвої кислоти коагулюють з додаванням колоїдного розчину желатини, частки якої мають позитивний заряд і т.ін.

Для коагулювання гідрофільних колоїдів електроліт необхідно додавати у великій кількості. Нерідко їхню коагуляцію можна викликати додаванням дегідратуючих речовин, наприклад, етанолу. Викликану в такий спосіб коагуляцію іноді називають *висалюванням*.



Коли реакції осадження проводять з метою розділення іонів, утворення колоїдних систем відіграє негативну роль. Тому осадження намагаються вести в умовах, що виключають виникнення колоїдних розчинів, або ж намагаються їх скоагулювати, якщо вони усе ж таки утворюються. Як коагулянти використовують такі електроліти, що своєю присутністю не ускладнюють наступний хід аналізу. Найбільш часто застосовують кислоти і солі амонію, що зручні також у кількісному аналізі, тому що під час прожарювання осадів вони звітрюються.

Скоагульовані колоїдні частки утворюють осад, що має дуже велику поверхню і тому сильно забруднений домішками. Для відмивання забруднень у цьому випадку не слід застосовувати чисту воду, тому що поряд з видаленням сторонніх іонів осад частково знову переходить у колоїдний стан (*пептизується*) і в такий спосіб губиться. Для запобігання цього осад промивають розчинами електролітів. Досить схильні до пептизації сульфідні метали. Їх промивають розведеним розчином хлориду або нітрату амонію. Осади, що підлягли тривалому старінню, звичайно не пептизуються.

Утворення колоїдних систем в аналітичній хімії має не тільки негативне значення. За світлопоглиненням колоїдного розчину можна визначити кількість колоїдоутворюючої речовини (турбідиметрія). Для цього також можна вимірювати інтенсивність розсіяного колоїдними частками світла (нефелометрія). У подібних випадках стійкість колоїдних систем збільшують додаванням підходящого гідрофільного колоїду (желатини, казеїну, альбуміну і т.ін.). Частки гідрофільного колоїду покривають частки гідрофобного колоїду, і вся система здобуває стабілізуючу гідратну оболонку. Використовані при цьому гідрофільні колоїди називають *захисними колоїдами*.

## Лекція № 12. Комплексні сполуки

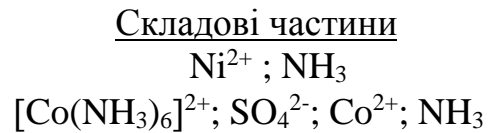
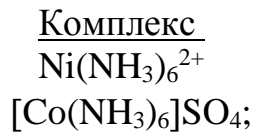
### *Загальна характеристика комплексних сполук*

У самому широкому розумінні під *комплексом* або *комплексною сполукою* в хімії розуміють складну частку, що складається зі складових частин (іонів, молекул), здатних до самостійного існування в розчинах.

Можна відзначити основні ознаки, що дозволяють виділити комплексні сполуки в особливий клас хімічних сполук:

- здатність окремих складових частин до самостійного існування;
- складність складу;
- часткова дисоціація на складові частини в розчині по гетеролітичному механізму;
- наявність позитивно зарядженої центральної частки – *комплексоутворювача* (звичайно це іон металу). Навколо комплексоутворювача розміщуються (координуються) інші, більш елементарні об'єкти, називані *лігандами* (*аддентами*);
- наявність визначеної стійкої просторової геометрії розташування лігандів навколо комплексоутворювача.

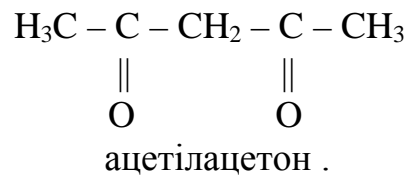
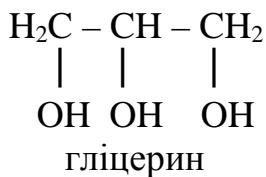
Приклади комплексних сполук:



Останній приклад показує, що складові частини комплексу, у свою чергу, можуть також складатися з декількох частин. Ліганди, зв'язані з центральним атомом безпосередньо, утворюють *внутрішню сферу* комплексу, безпосередньо не зв'язані – *зовнішню сферу*. Атоми ліганда, за допомогою яких здійснюється зв'язок з комплексоутворювачем, називають *донорними*. В аналітичній хімії найбільш часто використовують ліганди з донорними атомами O, N, S і значно рідше – P, Se, Te, As, Sb.

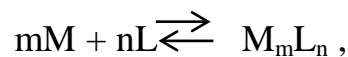
Число донорних атомів, що утворюють зв'язки з центральним атомом у комплексній сполуці називається *координаційним числом*. Якщо ліганд утворює зв'язок тільки одним донорним атомом, то координаційне число дорівнює числу приєднаних лігандів.

Число донорних атомів ліганда, що утворюють координаційні зв'язки з центральним атомом називається *дентатністю ліганда*. Ліганди, що утворюють тільки один координаційний зв'язок ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  і ін.) називаються *монодентатними*, а утворюючих кілька зв'язків – *полідентатними*. Наприклад,



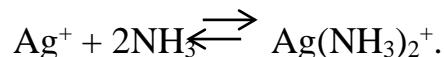
#### *Рівноваги в розчинах комплексних сполук*

Утворення комплексних сполук у розчинах призводить до рівноваги:



де M – комплексоутворювач, у ролі якого звичайно виступають іони металів, L – ліганд,  $\text{M}_m\text{L}_n$  – комплексна сполука. Заряди цих елементарних об'єктів заради простоти не позначені.

Прикладом реакції комплексоутворення може бути наступна реакція:



Константи рівноваги для цих реакцій, відповідно:

$$K_{mm} = \frac{[\text{M}_m\text{L}_n]}{[\text{M}]^m[\text{L}]^n} \quad \text{і} \quad K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Константу  $K_{mn}$  називають *константою утворення* або *константою стійкості* даної комплексної сполуки. Зворотню їй величину  $\frac{1}{K_{mn}}$  називають *константою нестійкості* цієї сполуки. Чим більше чисельне значення константи стійкості (чим менше значення константи нестійкості), тим більші кількості комплексних елементарних об'єктів за інших рівних умов знаходяться в розчині, і навпаки. Отже, передумова існування в розчині комплексу – його низька здатність до дисоціації. Тому в розчинах комплексні сполуки можуть бути визначені як малодисоційовані сполуки.

Реакції комплексоутворення в розчинах звичайно досліджують за умов постійної іонної сили середовища, підтримуваної присутністю великих кількостей індиферентного електроліту. Отже, звичайно визначають концентраційні константи рівноваг. Тому подальший розгляд взаємозв'язків теж ведеться в концентраційному вигляді.

Комплексоутворення в розчинах, як правило, протікає східчасто. Якщо утворюються тільки одноядерні комплекси і найбільше значення координаційного числа  $N$ , у розчині існують наступні рівноваги:



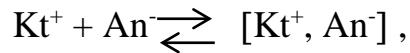
Константи східчастих рівноваг називають *східчастими константами утворення* відповідних комплексів або *східчастими константами стійкості* цих комплексів. Константи сумарних рівноваг називають або *сумарними константами утворення*, або *сумарними константами стійкості комплексів*. Вони мають наступні вираження:

<p>а) східчасті константи</p> $k_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$ $k_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$ <p>-----</p> $k_N = \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}][L]}$	<p>б) сумарні константи</p> $\beta_1 = k_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$ $\beta_2 = k_1 \cdot k_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$ <p>-----</p> $\beta_N = k_1 \cdot k_2 \cdots k_N = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N}$
--	---

#### Основні типи комплексних сполук

Через велику різноманітність комплексних сполук доцільно виділити окремі їхні групи, що мають ті або інші особливості.

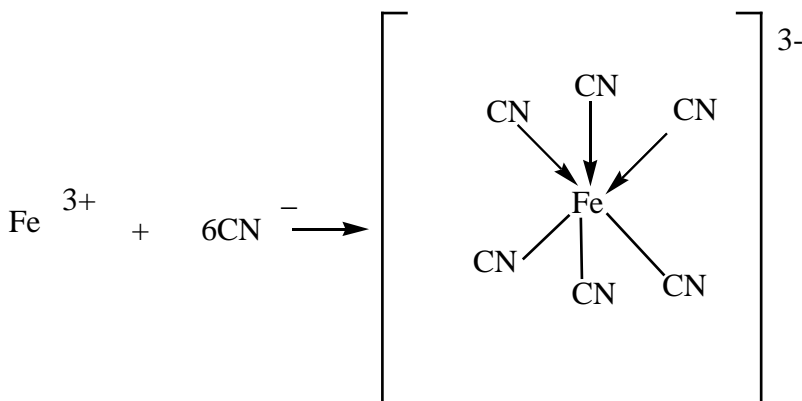
*Іонні асоціати (іонні пари)* у розчинах утворюються в результаті електростатичної взаємодії між протилежно зарядженими іонами, наприклад:



де  $Kt^+$  - катіон;  $An^-$  - аніон.

У водних розчинах умови для утворення іонних асоціатів несприятливі, тому що вода має високу діелектричну проникність ( $\epsilon = 78,5$ ). Однак у розчинниках з низькою діелектричною проникністю утворення іонних асоціатів – звичайне явище.

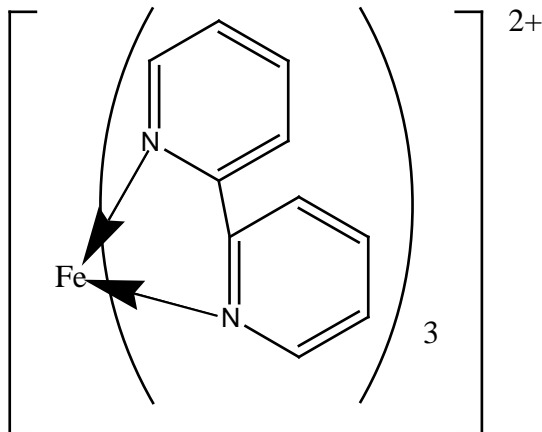
У водних розчинах комплексні елементарні об'єкти, як правило, утворюються за рахунок більш або менш сильної взаємодії між електронними орбітлями комплексоутворювача і лігандів. Ліганди звичайно надають неподілену пару електронів, яку приймає комплексоутворювач на вільну орбіталь. Електронна пара стає спільною і внаслідок цього виникає хімічний донорно-акцепторний зв'язок між комплексоутворювачем і лігандом. Якщо при цьому відбувається також нейтралізація зарядів іона-комплексоутворювача і іона-ліганда, зв'язок прийнято позначати звичайною рисою. Якщо ж нейтралізація зарядів не відбувається, зв'язок позначають стрілкою, зверненою від донора неподіленої пари електронів до акцептора цієї пари. Наприклад, якщо іони заліза (3) утворюють комплексний аніон  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , три зв'язки позначають рисою, інші три – стрілками:



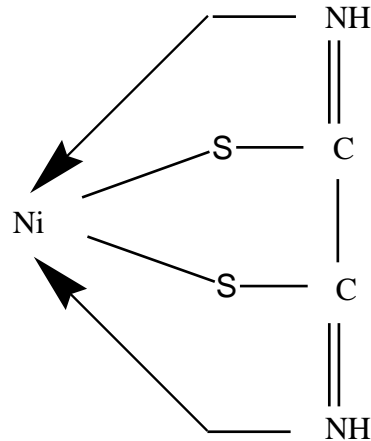
Якщо ліганди складаються з декількох атомів, можуть бути випадки, коли з комплексоутворювачем взаємодіють два, три або більше атомів одного ліганда (полідентатного). Комплекси, що утворюються, називаються *хелатами*. Характерна риса хелатів – наявність циклів, що складаються з атомів ліганда і включають комплексоутворювач.

Полідентатними часто бувають ліганди, що являють собою органічні речовини. Якщо вони містять такі групи, як - OH ; - SH ; = NH ; - COOH ; - SO<sub>3</sub>H ; - As<sub>3</sub>H<sub>2</sub> , під час комплексоутворення на місце протона стає комплексоутворювач. Однак такі групи атомів, як -  $\ddot{N}$ -OH ; =  $\ddot{N}$ - ; -  $\ddot{N}H_2$  ; -  $\ddot{N}O$  ; = C =  $\ddot{O}$  ; = C =  $\ddot{S}$  , взаємодіють з комплексоутворювачем за допомогою своїх неподілених пар електронів, що утворюють донорно-акцепторні зв'язки між комплексоутворювачем і лігандами. Органічна речовина може відігравати роль

хелатоутворюючого (полідентатного) ліганда за наявності в його складі не менш двох груп, здатних утворювати хімічні зв'язки з неорганічними іонами. Хелати, у яких той самий ліганд зв'язаний з комплексоутворювачем як зв'язком, що позначається рискою, так і зв'язком, що позначається стрілкою, називають *внутрішньоконплексними сполуками*. Наприклад, комплекс заліза (3) з 2,2'-дипіриділом і комплекс нікелю (2) з дітіооксамидат-іонами – хелати. Однак дітіооксамидат нікелю – одночасно і внутрішньоконплексна сполука:



2,2'-дипіриділат заліза (3)



дитіооксамидат нікелю (2) .

Комплексні елементарні об'єкти можуть містити як один, так і декілька центрів координації (декілька комплексоутворювачів). Відповідні сполуки називають *багатоядерними комплексними сполуками*. Наприклад, іони  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ , що утворюються шляхом протолізу гідратованих іонів заліза (3), являють собою дво-ядерні комплекси:

#### Лекція № 14. Загальне уявлення про методи очистки, розділення та аналізу хімічних речовин

*Розділення та концентрування. Кількісні характеристики розділення та концентрування.*

Необхідність розділення і концентрування може бути зумовлена наступними факторами: 1) проба містить компоненти, що заважають визначенню; 2) концентрація компонента, що визначається нижче межі виявлення методу; 3) компоненти, що визначаються нерівномірно розподілені в пробі; 4) відсутні стандартні зразки для градування приладів; 5) проба високотоксична, радіоактивна або дорогокоштуюча.

*Розділення* - це операція (процес), у результаті якої компоненти, що складають вихідну суміш, відокремлюють один від одного.

Розділення речовин може поєднуватися з концентруванням.

*Концентрування* – операція (процес), у результаті якої підвищується відношення концентрації або кількості мікрокомпонентів до концентрації або кількості макрокомпонента.

Під мікрокомпонентами тут розуміють, компоненти, що визначають, які присутні у малій кількості; під макрокомпонентом – всі інші, які утворюють матрицю.

Під час розділення концентрації компонентів можуть бути близькі друг до друга, але можуть і відрізнятися. Концентрування проводять в умовах, коли концентрації компонентів різко відрізняються.

При концентруванні речовини, що присутні у малій кількості, або збираються в меншому об'ємі чи масі (*абсолютне концентрування*), або відокремлюються від макрокомпонента таким чином, що відношення концентрації мікрокомпонента до концентрації макрокомпонента підвищується (*відносне концентрування*). Відносне концентрування можна розглядати як розділення з тією відмінністю, що вихідні концентрації компонентів тут різко відрізняються. Прикладом абсолютного концентрування може служити упарювання матриці (розчину) під час аналізу вод, розчинів мінеральних кислот, органічних розчинників. Головна мета відносного концентрування – заміна матриці, що за тими або іншими причинами утрудняє аналіз, на іншу органічну або неорганічну.

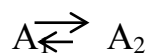
Розрізняють *групове й індивідуальне* виділення і концентрування : під час групового – за один прийом відокремлюються кілька компонентів, під час індивідуального – зі зразка виділяють один компонент або послідовно кілька компонентів.

Для розділення та концентрування застосовують методи екстракції, осадження і співосадження, сорбції, хроматографії, електродіаліз, електрофорез, методи кристалізації, дистиляції, випаровування й ін.

Для кожної сфери застосування хімічного аналізу є свій вибір методів розділення та концентрування.

#### Кількісні характеристики розділення і концентрування.

Більшість методів розділення засновано на розподілі речовини між двома фазами (1 і 2). Наприклад, для речовини А маємо рівновагу



Відношення загальних концентрацій речовини А в обох фазах називають *коефіцієнтом розподілу D*:

$$D = \frac{C_1}{C_2}.$$

Абсолютно повне витягання, а отже, і розділення теоретично нездійснимі. Ефективність витягання речовини А з однієї фази в іншу можна виразити *ступенем витягання R*:

$$R = \frac{Q_2}{Q_2 + Q_1},$$

де  $Q$  – кількість речовини; звичайно  $R$  виражають у відсотках.

Очевидно, що для повного витягання компонента значення  $R$  повинне бути якнайближче до 100%. На практиці витягання вважають кількісним, якщо  $R_A \geq 99,9\%$ . Це означає, що 99,9% речовини  $A$  повинне перейти в фазу 2.

Кількісною характеристикою розділення речовин  $A$  та  $B$ , для яких устанавлюються рівноваги між фазами 1 і 2, є коефіцієнт розділення  $\alpha_{A/B}$ :

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}.$$

Для розділення необхідно, щоб значення  $\alpha_{A/B}$  було високим, а добуток  $D_A D_B$  – близьким до одиниці. Для оцінки ефективності концентрування служить коефіцієнт концентрування  $S_K$ :

$$S_K = \frac{q}{Q} / \frac{q_{\text{проба}}}{Q_{\text{проба}}},$$

де  $q$ ,  $q_{\text{проба}}$  – кількість мікрокомпонента в концентраті та пробі;  $Q$ ,  $Q_{\text{проба}}$  – кількість макрокомпонента в концентраті та пробі.

Коефіцієнт концентрування показує, у скільки разів змінюється відношення абсолютних кількостей мікро- і макрокомпонентів у концентраті у порівнянні з цим же відношенням у вихідній пробі.

#### *Осадження та співосадження*

*Осадження*, як правило, застосовують для розділення неорганічних речовин. Розділення шляхом осадження засноване на різній розчинності сполук, переважно у водних розчинах. Застосовують органічні і неорганічні осаджувачі. Якщо після осадження рівноважна концентрація іонів  $A$  в розчині дорівнює  $[A]$  і, отже, в осаді  $C_A - [A]$ , то

$$D = \frac{C_A - [A]}{[A]},$$

де  $C_A$  – вихідна концентрація іонів до осадження.

Майже всі селективні неорганічні й органічні реагенти для осадження неорганічних іонів придатні для розділення. Наприклад, застосування розведених розчинів сірчаної кислоти (іноді в суміші з етанолом) дозволяє відокремити у виді сульфатів барій, стронцій, кальцій і свинець від усіх елементів. Широко використовують методи осадження з маскуванням. Наприклад,  $Fe(3)$ ,  $Al(3)$ ,  $Ga(3)$ ,  $Ti(4)$ ,  $Zr(4)$ ,  $Th(4)$  при дії  $NH_3$  осаджуються у виді гідратів оксидів, тоді як  $Co(2)$ ,  $Ni(2)$ ,  $Zn(2)$ ,  $Cu(2)$ ,  $Cd(2)$ , що утворюють з  $NH_3$  комплекси, залишаються в розчині. За допомогою 8-оксихіноліна – малоселективного реагенту – можна, використовуючи різні умови осадження розділити велике число елементів.

Під час концентрування методом осадження звичайно виділяють матрицю, а не мікрокомпонент. Важливо одержати осад, вільний від мікродомішок, для цього краще використовувати органічні осаджувачі. Концентрування мікрокомпонентів осадженням використовують рідко: вміст їх настільки малий, що тверда фаза не утворюється. Для цих цілей доцільніше застосовувати метод співосадження мікрокомпонентів.

*Співосадження* – одночасне осадження звичайно розчинного мікрокомпонента з макрокомпонентом, що випадає в осад, з того самого розчину внаслідок утворення змішаних кристалів, адсорбції, оклюзії і т.ін. Осад макрокомпонента часто називають *колектором* (або *носієм мікрокомпонента*).

Так, іони радію  $Ra^{2+}$ , свинцю  $Pb^{2+}$ , заліза  $Fe^{3+}$ , міді  $Cu^{2+}$  витягаються з розчину осадом сульфату барію  $BaSO_4$ , що формується.

Іони міді  $Cu^{2+}$  співосаджуються з розчину разом із сульфідом ртуті (2)  $HgS$ . Із сульфідом міді  $Cu$  і олова (4)  $Sn$  з розчинів співосаджуються катіони цинку, заліза, кобальту.

Під час утворення аморфного осаду гідроксиду заліза (3)  $Fe(OH)_3$  з водного розчину, що містить катіони хрому (3)  $Cr^{3+}$  і алюмінію  $Al^{3+}$ , разом з осадом співосаджуються і ці катіони.

Осад хлориду срібла  $AgCl$  при випаданні з водного розчину здатний захоплювати хлорид калію  $KCl$ .

При відсутності колектора мікрокомпонент не утворює осад, тому що звичайно концентрація мікрокомпонента набагато менше концентрації його насиченого розчину.

Як колектори застосовують гідроксиди, сульфіді, фосфати, сульфати, галогеніди металів і т.ін.

Розрізняють *поверхнєве (зовнішнє) і внутрішнє* співосадження. При поверхневому співосадженні речовина, що співосаджується, адсорбується на поверхні колектора і видаляється разом з ним з розчину. При внутрішньому співосадженні компонент, що співосаджується, захоплюється з розчину разом з колектором унаслідок механічного захоплення частини маткового розчину, ізоморфного заміщення часток колектора частками речовини, що співосаджується, хімічної взаємодії цієї речовини з колектором.

Співосадження використовують, зокрема, для концентрування речовин, що містяться в розчині в мікрокількостях, з наступним їх визначенням у концентраті різними методами.

Так, наприклад, можна провести концентрування мікродомішок іонів свинцю (2) у сульфаті стронцію (колектор) внаслідок ізоморфного заміщення іонів стронцію  $Sr^{2+}$  іонами свинцю  $Pb^{2+}$  в осаді сульфату стронцію.

Аналіз проводять у такий спосіб. До водного розчину, що містить мікрокількості іонів свинцю, додають розчин нітрату стронцію  $Sr(NO_3)_2$  і розчин сульфату калію  $K_2SO_4$ . Осад сульфату стронцію  $SrSO_4$ , що утворюється, захоплює разом із собою з розчину іони свинцю у виді сульфату свинцю  $PbSO_4$ , що у розглянутих умовах формує ізоморфні кристали із сульфатом стронцію: іони  $Pb^{2+}$  займають у кристалічних ґратах місця іонів  $Sr^{2+}$  (розміри цих катіонів близькі між собою), так що в результаті осад містить змішані кристали сульфату строн-



цію і свинцю. Після відділення осаду від маточника і промивання розчином сірчаної кислоти його обробляють розчином соди під час нагрівання для переведення іонів стронцію і свинцю в розчинні в кислотах осади карбонатів стронцію  $\text{SrCO}_3$  і свинцю  $\text{PbCO}_3$ . Останні розчиняють у невеликому об'ємі хлороводневої кислоти та визначають вміст свинцю в розчині тим або іншим методом.

Співосадження використовують також для *підвищення повноти виділення* того або іншого компонента з розчину разом з осадом. Наприклад, - підвищення повноти осадження катіонів хрому (3)  $\text{Cr}^{3+}$  у виді фосфату хрому (3)  $\text{CrPO}_4$ , з розчинів при одночасному виділенні осаду фосфату заліза (3)  $\text{FePO}_4$ , чим користуються в аміачно-фосфатному методі якісного аналізу катіонів. Якщо розчин, з якого видаляють катіони хрому (3) не містить катіони заліза (3), то в нього перед осадженням  $\text{CrPO}_4$  спеціально додають розчинну сіль заліза (3). Осад фосфату заліза (3), що випадає захоплює із собою фосфат хрому (3), чим досягається більш висока повнота його осадження та відділення катіонів хрому.

*Екстракція. Застосування екстракції для розділення та концентрування речовин*

*Екстракція* – це фізико-хімічний процес розподілу речовини між двома фазами, найчастіше між двома рідинами, що незмішуються, (найчастіше між водою й органічним розчинником) і відповідний метод виділення, розділення і концентрування речовин.

Під час екстракції одночасно протікають процеси : утворення сполук, що екстрагуються; розподіл цих сполук між водною й органічною фазами; реакції в органічній фазі (дисоціація, асоціація, полімеризація). Сполуку (звичайно в органічній фазі), відповідальну за утворення сполуки, що екстрагується, називають *екстрагентом*. Інертні органічні розчинники, такі, як хлороформ, тетрахлорид вуглецю, бензол, застосовувані для поліпшення фізичних і екстракційних властивостей екстрагента, називають *розріджувачами*. Органічну фазу, відділену від водної фази, яка містить екстраговану сполуку, називають *екстрактом*. Переведення речовини з органічної фази у водну називають *реекстракцією*, а розчин, використовуваний для реекстракції – *реекстрагентом*.

Екстракційні методи придатні для концентрування, витягання мікрокомпонентів або макрокомпонентів, індивідуального і групового виділення компонентів під час аналізу різноманітних промислових і природних об'єктів. Метод простий і швидкий у виконанні, забезпечує високу ефективність розділення та концентрування і сумісний з різними методами визначення. Екстракція дозволяє вивчати стан речовин у розчині за різних умов, визначати фізико-хімічні характеристики, наприклад, константи дисоціації кислот і основ, константи стійкості комплексів.

Зазначимо, що повне розділення або повне витягання речовин методом екстракції в рівноважних умовах неможливе, деяка, нехай навіть дуже незначна, частина речовини, що екстрагується, завжди залишається у вихідній фазі.

Розроблено методики екстракції практично всіх хімічних елементів (їхніх сполук) з водної фази в органічну.

У лабораторних умовах екстракцію проводять звичайно за допомогою дільної лійки. У цю лійку поміщають водний розчин, що містить розчинену речовину, яка підлягає екстрагуванню, і не змішуваний з водою органічний розчинник, яким витягається з водного розчину речовина, що екстрагується. Лійка енергійно струшується (звичайно 2-5 хвилин). При цьому обидві рідкі фази диспергуються одна в одній, утворюючи краплі різного розміру. Екстрагуема речовина через межу поділу водної й органічної фаз переходить з водної фази в органічну доти, поки в системі не наступить міжфазна рівновага, за якої досягаються рівноважні концентрації екстрагуємої речовини у водній і в органічній фазах. При досягненні межфазної рівноваги швидкість переходу розчиненої речовини з водної фази в органічну стає рівною швидкості переходу тієї ж речовини з органічної фази у водну, тобто здійснюється стан динамічної рівноваги. Після припинення струшування обидві рідкі фази розшаровуються, причому тим швидше, чим більше різниця в густині води (водного розчину) і застосованого органічного розчинника, густина якого може бути як вище, так і нижче густини води. Потім водну фазу відокремлюють від органічної.

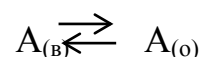
Використовувані органічні розчинники повинні мати здатність ефективно і за можливістю вибірково витягати екстрагуему речовину з водного розчину, мало розчинятися у воді та мало розчиняти воду, не гідролізуватися, мати малий тиск насиченої пари за звичайних температур – бути нелетким і досить висококиплячим (температура кипіння за атмосферного тиску повинна бути вищою за 50°C). Їхня густина по можливості повинна максимально відрізнятись від густини води. Розповсюдженими розчинниками є хлороформ  $\text{CHCl}_3$  (густина 1,4890 г/см<sup>3</sup> за 20°C) і чотирихлористий вуглець  $\text{CCl}_4$  (густина 1,5940 г/см<sup>3</sup> за 20°C).

Органічні розчинники, крім того, повинні бути невогнебезпечними, нетоксичними та дешевими. Розчинники, що мали б усі ці властивості повною мірою, зустрічаються рідко.

На практиці в екстракційних процесах використовують такі різні органічні розчинники, як гексан, циклогексан, бензол, толуол, діетиловий ефір, етилацетат, сірковуглець та ін.

#### Основні закони і кількісні характеристики екстракції.

Розподіл речовини А в умовах рівноваги в системі, що складається з двох рідких фаз, які обмежено змішуються, можна представити у виді:



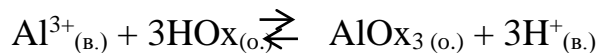
За постійних температури і тиску відношення активностей однієї й тієї ж форми розчиненої речовини в цих фазах – величина постійна. Це – *закон розподілу Нернста*:

$$K_D^0 = \frac{(a_A)_{(O)}}{(a_A)_{(B)}} .$$

Величину  $K_D^0$  називають *константою розподілу*. У реальних умовах, оскільки коефіцієнти активності, особливо в органічній фазі, рідко відомі, використовують *реальну константу розподілу*:

$$K_D = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(b)}}.$$

Дуже часто для характеристики процесу екстракції користуються константою екстракції. *Константа екстракції*  $K_{ек}$  – це константа рівноваги реакції розподілу. Так, алюміній можна екстрагувати з водного розчину хлороформним розчином 8-оксихіноліну:



Константа екстракції для цієї рівноваги дорівнює:

$$K_{ек} = \frac{[AlOx_3]_{(o)} [H^+]_{(b)}^3}{[Al^{3+}]_{(b)} [HOx]_{(o)}^3}.$$

Константу екстракції використовують для розрахунків. Знаючи значення констант екстракції для різних елементів, можна знайти умови кількісного розділення двох елементів, наприклад заліза й алюмінію, при витяганні хлороформним розчином 8-гідроксихіноліну і т.ін.

### *Електрохімічні методи*

Для розділення й ідентифікації компонентів сумішей застосовують методи *електрофорезу*, засновані на використанні розходжень у швидкостях руху заряджених часток розчинених речовин у зовнішньому електричному полі. Переміщуючись з різними швидкостями під дією зовнішнього електричного поля, заряджені частки (іони) зрештою розділяються на зони, кожна з яких містить іони однакової природи. Ці зони можна потім ідентифікувати різними способами.

Електрофорез проводять або у вільному незакріпленому середовищі (у вільній рідині) – *фронтальний електрофорез*, або в закріпленому середовищі – *зональний електрофорез* – на великопористих носіях (фільтрувальний папір, целюлоза, порошкоподібна пластмаса, агар-агар, ацетилцелюлоза, скляний порошок) або на дрібнопористих носіях (силікагель, поліакриламідний гель, целюлоза, оксид алюмінію, крохмаль і ін.).

Апаратура для проведення електрофорезу складається з джерела струму, камери для електрофорезу, двох електродів, що з'єднують камеру з джерелом струму, пристосувань для збору й ідентифікації компонентів суміші, що розділяється. Розроблено багато варіантів електрофоретичних методик і приладів.

Електрофорез ефективний під час розділення як низькомолекулярних, так і високомолекулярних речовин, наприклад, суміші білків, амінокислот, колоїдних часток і т.ін.

### *Методи випаровування*

До методів випаровування належать: дистиляція, відгін і сублімація.

Методи *дистиляції* засновані на різній летючості речовин. Речовина переходить з рідкого стану в газоподібний, а потім конденсується, утворюючи знову рідку або іноді тверду фазу.

При великому розходженні в температурах кипіння достатньо простої дистиляції для розділення речовин: наприклад, миш'як, осмій і рутеній у виді  $AsCl_3$  або  $AsBr_3$ ,  $OsO_4$  і  $RuO_4$  можна відокремити від багатьох іонів. Багато прикладів одностадійної дистиляції пов'язано з ідентифікацією органічних речовин. У випадку систем з великим числом близькокип'ячих компонентів прибігають до багатоступінчастого розділення, тобто до ректифікації, що здійснюють у насадочних тарілчастих або плівкових колонках. Принцип фракційної дистиляції в ректифікаційній колонці полягає в протivotочному проходженні частини конденсату і парів, що піднімаються догори, між якими відбувається інтенсивний обмін. При цьому пара збагачується більш летким компонентом.

Дистиляцію речовин, що мають низьку термічну стійкість, проводять при зниженому тиску, температура кипіння розчину при цьому знижується. Якщо речовини розділяють при залишковому тиску 1,3-1,8 кПа і нижче, такий процес називають *молекулярною дистиляцією, або дистиляцією у високому вакуумі*.

Простий *відгін (випарювання)* – одноступінчастий процес розділення і концентрування. Під час випарювання видаляються речовини, що знаходяться в формі готових летких сполук. Це можуть бути макрокомпоненти (відгін матриці) і мікрокомпоненти, відгін останніх застосовують рідше. Випарювання матриці використовують під час аналізу летких галогенідів ( $AsCl_3$ ,  $PCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $TiCl_4$  і ін.), при визначенні елементів-домішок в органічних розчинниках і інших летких органічних речовинах. Відгін матриці може супроводжуватися втратами мікрокомпонентів через механічне віднесення проби з газовою фазою, випаровування легколетких форм мікрокомпонентів і сорбції на поверхні посуду, використовуваної під час випарювання.

Випарювання можна проводити різними способами, наприклад, нагріванням знизу (за допомогою водяної бані) або зверху (під інфрачервоною лампою). Під час випарювання ІЧ-лампою втрати звичайно менші. Під час випарювання на водяній бані в деяких випадках втрати досягають 50-70%.

Перевод речовини з твердого стану в газоподібний і наступне осадження його в твердій формі (минаючи рідку фазу) називають *возгонкою або сублімацією*. До розділення сублімацією прибігають, як правило, якщо компоненти, що розділяються, важко плавляться або важко розчинні і тому не можуть бути розділені перегонкою або кристалізацією.

### *Кристалізація*

Під час охолодження розчину, розплаву або газу відбувається утворення зародків твердої фази – *кристалізація*, яка може бути некерованою (об'ємною) і керованою. Під час некерованої кристалізації кристали виникають мимовільно у всьому об'ємі. Під час керованої кристалізації процес задається зовнішніми умовами (температура, напрямок руху фаз і т.ін.).

Розрізняють два види керованої кристалізації: *спрямовану кристалізацію* (у заданому напрямку) та *зонну плавку* (переміщення зони рідини в твердому тілі у визначеному напрямку).

### *Інші методи розділення і концентрування*

Сюди можна віднести такі методи, як фільтрація, седиментація й ультрацентрифугування, діаліз і ін.

*Фільтрація.* Тверді частки, завислі в рідинах або газах, пересуваючись через пористе середовище, затримуються. При цьому вдається, підбираючи матеріал фільтра, виділяти дуже дрібні частки з аерозолей і колоїдних розчинів, а під час використання гель-фільтрації можна навіть розділяти молекули за їх розміром.

Матеріали фільтрів різноманітні. Це папір, графіт, пористе скло, кварц, скловолокно, синтетичні матеріали. Існують матеріали, на яких проходять хімічні реакції. Наприклад, під час визначення ртуті в повітрі приміщень її концентрують на фільтрах зі скловолокнистого папера, насиченого йодом. Після того як визначаємі компоненти сконцентровані на фільтрі, використовують різні прийоми для їхнього визначення. Наприклад, якщо матеріалом служить папір, можна озолити його і далі визначити елементи методами атомно-емісійної спектроскопії.

*Седиментація й ультрацентрифугування.* Седиментація заснована на осадженні грубодисперсних часток під дією сили ваги. Для осадження більш рухливих часток невеликого розміру потрібно більш високе прискорення. Це здійснюється ультрацентрифугуванням.

Методи седиментації використовують для розділення речовин у колоїдному стані й у виді суспензій.

*Діаліз.* Цей метод заснований на різниці швидкостей проникнення різних часток через мембрану. Якщо речовини, що розділяються – іони, то можна використовувати різновид методу – електродіаліз (діаліз з накладенням напруги).

Одна з найбільш важливих областей застосування методу діалізу – видалення солей і низькомолекулярних домішок з білків.

### *Якісний хімічний аналіз*

Основним завданням *якісного хімічного аналізу* катіонів і аніонів є ідентифікація (відкриття) того чи іншого іона, тобто доказ його присутності або відсутності в аналізованому об'єкті. Щонайкраще це завдання було б вирішеним, якби для кожного іона була характерна реакція, що дозволяє відкрити його в присутності інших іонів, тобто використовувати *дробовий метод аналізу*. Проте таких реакцій відомо небагато. Звичайно кілька іонів, а не один, взаємодіють з аналі-

тичним реагентом, даючи різні продукти реакцій, що заважають однозначній ідентифікації кожного іона окремо.

Широке поширення в аналітичній хімії одержали *групові* реагенти, що використовуються при *систематичному* аналізі катіонів і аніонів. Груповий реагент дає подібні реакції з цілою *групою* іонів. Так, наприклад, хлорид-іони  $\text{Cl}^-$  осаджують з водних розчинів, що містять катіони срібла  $\text{Ag}^+$ , ртуті(1)  $\text{Hg}_2^{2+}$ , свинцю  $\text{Pb}^{2+}$ , суміш осадів хлоридів —  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  і  $\text{PbCl}_2$ , тобто за допомогою реакцій із хлорид-іонами можна видалити з водного розчину цілу групу катіонів (катіони свинцю видаляються нецілком, тому що хлорид свинцю помітно розчинний у воді). Аналогічно сульфат-іони  $\text{SO}_4^{2-}$  осаджують з розчинів групу катіонів — кальцію  $\text{Ca}^{2+}$ , стронцію  $\text{Sr}^{2+}$ , барію  $\text{Ba}^{2+}$ , свинцю  $\text{Pb}^{2+}$  у виді суміші малорозчинних у воді сульфатів  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  і  $\text{PbSO}_4$ .

Катіони срібла  $\text{Ag}^+$  осаджують з водних розчинів групу аніонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  у виді осадів відповідних малорозчинних солей срібла —  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{AgBrO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Застосовуються й інші групові реагенти.

При систематичному аналізі *катіонів* спочатку з використанням групових реагентів із суміші виділяють групи катіонів, після чого усередині кожної групи за допомогою тих або інших реакцій розділяють і відкривають індивідуальні катіони.

Залежно від того, якими кількостями речовини оперують при виконанні аналітичних реакцій, розрізняють макро-, напівмікро-, мікро- і ультрамікротоди якісного аналізу.

При *макроаналізі* досліджують порівняно великі кількості речовини (0,5 – 1 г) або 20-50 мл розчину. Реакції проводять у звичайних пробірках (ємністю 10-20 мл), хімічних склянках або колбах. Осади відокремлюють від розчинів фільтруванням через паперові фільтри.

При *мікроаналізі* звичайно мають справу з приблизно в 100 разів меншими кількостями досліджуваної речовини, тобто з декількома міліграмами твердої речовини або з декількома десятими частками мілілітра розчину. При цьому користуються високочутливими реакціями, що дозволяють знайти дробовим методом присутність окремих складових частин навіть при малому вмісті їх у досліджуваній речовині. Реакції виконують або *мікрокристалоскопічним*, або *краплинним* методом.

При аналізі *мікрокристалоскопічним* методом реакції звичайно проводять на *предметному* склі і про присутність іона (елемента), який виявляється, судять за формою кристалів, що утворюються, розглянутих під мікроскопом.

У *краплинному* методі застосовують реакції, що супроводжуються зміною забарвлення розчину або утворенням пофарбованих осадів. Реакції найчастіше виконують на смужці фільтрувального папера, наносячи на неї у визначеній послідовності по краплях досліджуваній розчин і реагенти. У результаті реакції на папері виходить пофарбована пляма, за кольором якої судять про наявність у досліджуваному розчині іона, що виявляється. Краплинні реакції можна також виконувати і на спеціальній краплинній пластинці з поглибленнями, на годинному склі, у фарфоровому тиглі і т.ін.

*Напівмікроаналіз* займає проміжне положення між макро- і мікроаналізом. Кількість досліджуваної речовини складає в цьому методі близько 1/20 - 1/25 від використовуваного в макроаналізі, що дорівнює приблизно 50 мг твердої речовини або 1 мл розчину.

При роботі за полумікрометодом в основному зберігається вся система роботи макроаналізу з послідовним розділенням і виявленням іонів, але операції виконуються з малими кількостями речовини за допомогою спеціальних методів і апаратури.

Напівмікроаналіз має перед макроаналізом низку переваг і за належної старанності роботи дає настільки ж надійні результати, як і макроаналіз.

При *ультрамікроаналізі* дослідженню піддають кількості речовини менше 1 мг. Майже всі операції аналізу проводять під мікроскопом.

Аналітичні реакції можуть виконуватися «сухим» і «мокрим» шляхом.

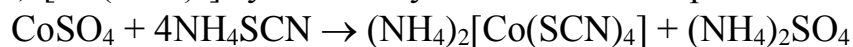
У першому випадку досліджувану речовину і реагенти беруть у твердому стані і звичайно здійснюють реакцію, нагріваючи них до високої температури; у другому випадку спостерігають взаємодію досліджуваної речовини і відповідних реагентів у розчині.

До числа реакцій, виконуваних сухим шляхом, належать, наприклад, реакції забарвлення полум'я солями деяких металів. Так, солі натрію при внесенні їх на платиновому дротику в несвітлове полум'я газового пальника забарвлюють його в яскраво-жовтий колір, солі калію — у фіолетовий, солі стронцію — у карміново-червоний, солі барію — у зелений і т.ін. По цьому забарвленню можна при належних умовах знайти присутність даних елементів у досліджуваній речовині.

До реакцій, виконуваних сухим шляхом, відноситься також утворення *пофарбованих перлин* (скельць) тетраборату натрію (бури)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  або гідрофосфату натрію й амонію  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при сплавці їх із солями деяких металів, а також *сплавка* досліджуваної твердої речовини з тими або іншими «плавнями», наприклад із сумішами твердих  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$  або  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{KNO}_3$  і т.ін.

Перераховані методи, називані *пірохімічними*, широко використовуються під час визначення мінералів і гірських порід.

Іноді застосовується також *метод розтирання* досліджуваної твердої речовини з будь-яким твердим реагентом. У цьому методі, запропонованому в 1898 р. російським хіміком Ф. М. Флавицьким (1848 - 1917), використовують реакції утворення пофарбованих сполук визначаємих елементів. Так, для виявлення кобальту кілька кристаликів досліджуваної твердої речовини, наприклад  $\text{CoSO}_4$ , розтирають на фарфоровій пластинці з приблизно рівною кількістю твердого реагенту — роданиду амонію  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Унаслідок утворення комплексної солі кобальту  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  суміш здобуває синього забарвлення:



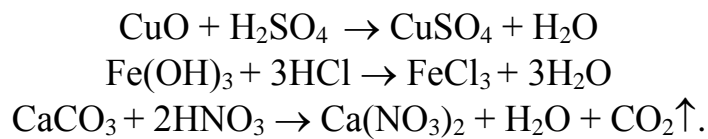
Ці реакції можна виконувати з дуже малими кількостями речовини, і тому їх застосовують при напівмікро- і мікроаналізі.

Варто помітити, що більшість реакцій, що відбуваються при розтиранні твердих речовин, йде при участі води, адсорбованої з повітря або тієї, що містить-

ся в даній сполуці у виді кристалізаційної води, і до реакцій сухим шляхом можуть бути віднесені лише умовно.

Реакції сухим шляхом відіграють допоміжну роль і вживаються звичайно при попередніх дослідженнях.

Найчастіше в якісному аналізі застосовують реакції, виконувані мокрим шляхом, тобто ті, що відбуваються між речовинами в розчинах. Для здійснення їх досліджувана речовина повинна бути попередньо розчинена. Розчинником звичайно служить вода або, якщо речовина у воді нерозчинна, кислоти. В останньому випадку відбувається хімічне перетворення даної речовини в яку-небудь розчинну у воді сіль, наприклад:



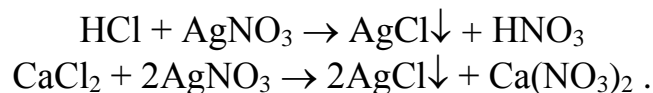
У якісному аналізі знаходять застосування тільки ті реакції, що супроводжуються будь-яким *зовнішнім ефектом*, тобто легко помітними змінами, по яких можна робити висновки про те, що відповідна реакція дійсно відбувається. Такими зовнішніми ефектами звичайно є:

- а) зміна забарвлення розчину;
- б) осадження (або розчинення);
- в) виділення газів.

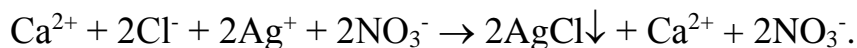
Особливо часто використовують реакції, що супроводжуються утворенням осадів і зміною забарвлення розчину.

При аналізі неорганічних речовин у більшості випадків мають справу з водними розчинами солей, кислот або основ. Як відомо, ці речовини є електролітами, тобто у водних розчинах вони дисоційовані на іони (іонізовані). Тому реакції мокрим шляхом відбуваються звичайно між простими або складними іонами, і, застосовуючи ці реакції, виявляють безпосередньо не елементи, а утворені ними іони.

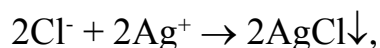
Наприклад, для виявлення хлору в HCl або в розчинах хлоридів на них діють розчином нітрату срібла AgNO<sub>3</sub>. При цьому випадає характерний білий сирнистий осад AgCl, по утворенню якого і роблять висновки про присутність хлору:



Усі наведені в цих рівняннях солі, крім AgCl, що випадає в осад, знаходяться в розчині у виді відповідних іонів. З огляду на це, останню реакцію можна, наприклад, написати так:

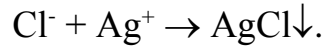


Тому що Ca<sup>2+</sup> і NO<sub>3</sub><sup>-</sup> у реакції не беруть участь, вони можуть бути в рівнянні опущені. Зробивши це, одержимо:



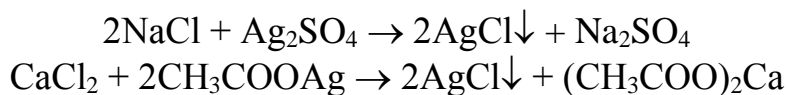


або (після скорочення на загальний множник 2):



Як відомо, це рівняння називається *іонним рівнянням реакції*. Те ж саме іонне рівняння вийде і для розчину будь-якого іншого хлориду й  $\text{AgNO}_3$ .

Іонне рівняння показує, що *сутність розглянутої реакції полягає у взаємодії  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cl}^-$ , що знаходяться в розчині та утворюють осад  $\text{AgCl}$* . Якби хлор був присутній не у виді  $\text{Cl}^-$ , а у виді яких-небудь інших іонів (наприклад, хлорат-іона  $\text{ClO}_3^-$ ) або молекул неелектролітів (наприклад, хлороформу  $\text{CHCl}_3$ ), то ця реакція була б неможливою. Дійсно, незважаючи на те що в речовинах, подібних  $\text{KClO}_3$  або  $\text{CHCl}_3$ , міститься елемент хлор, осад  $\text{AgCl}$  при дії на них нітратом срібла не виділяється. Звідси ясно, що застосовуючи цю реакцію, виявляють не елемент хлор, а  $\text{Cl}^-$ -іон. Так само і реагентом на  $\text{Cl}^-$  є не  $\text{AgNO}_3$ , а присутні в його розчині  $\text{Ag}^+$ -іони. Тому  $\text{AgNO}_3$  можна з успіхом замінити  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  і т.ін.:



Якщо елемент утворює іони різного ступеня окислювання, то для кожного з них характерні свої власні реакції. Так,  $\text{Fe}^{3+}$ -іон при дії лугів (тобто  $\text{OH}^-$ -іонів) утворює червоно-бурий осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , тоді як  $\text{Fe}^{2+}$ -іон дає з лугами бруднуватозелений осад  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Так само й різні реакції мають  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{MnO}_4^-$  і  $\text{MnO}_4^{2-}$  і т.ін.

Отже, ступінь окислювання елемента в аналізованій речовині зазвичай встановлюється під час якісного аналізу.

Та обставина, що при реакціях мокрим шляхом виявляють не елементи, а утворені ними іони, дозволяє при аналізі індивідуальних речовин установлювати їхню формулу вже за даними якісного дослідження. Наприклад, знайшовши в досліджуваній речовині відповідними реакціями  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  і не знайшовши в ньому ніяких інших іонів, можна, мабуть, зробити висновок, що ця речовина є хлоридом натрію  $\text{NaCl}$ . Так само по перебуванню в речовині тільки  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  або  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  можна вважати, що його формула  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  або  $\text{FeSO}_4$  і т.ін.

Проводячи ту або іншу аналітичну реакцію, необхідно створювати певні умови для її протікання, тому що інакше результат реакції виявиться недостовірним.

Наприклад, осади, розчинні в кислотах, не можуть, мабуть, випадати з розчину за наявності в ньому надлишку вільної кислоти. Так само осади, розчинні в лугах, не випадуть у лужному середовищі. Якщо даний осад розчинний і в кислотах і в лугах, його можна одержати тільки в нейтральному середовищі і т. ін.

Як видно з цих прикладів, *однією з найважливіших умов виконання реакцій є належне середовище*, що у випадку потреби повинне бути створено додатком до розчину кислоти або лугу.

Іншою важливою умовою є *температура* розчину. Осади, розчинність яких сильно зростає з підвищенням температури, не слід одержувати з нагрітого розчину; відповідні реакції повинні виконуватися «на холод», тобто за кімнатної

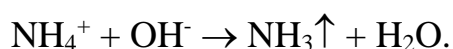
температури, іноді навіть при охолодженні розчину. Деякі реакції протікають тільки під час нагрівання.

Дуже важливою умовою протікання реакцій є *досить велика концентрація іона*, що виявляється в розчині; при дуже малих його концентраціях реакції перестають виходити. Причину цього зрозуміти неважко: усяка речовина може випадати в осад тільки тоді, коли вона утворюється в розчині в концентрації, що перевищує його розчинність за даних умов. Якщо речовина дуже мало розчинна, вона випадає в осад уже при дуже малій концентрації іона, що виявляється; відповідна реакція є, як говорять, чуттєвою. Навпаки, за значної розчинності сполуки, що утворюється, реакція мало чуттєва і може вдаватися лише за умови, що концентрація іона, який виявляється, порівняно велика.

Зрозуміло, що аналогічно можна розглядати чутливість реакцій також і інших типів, а не тільки пов'язаних з випаданням осадів. Так, досить чуттєва реакція забарвлення полум'я леткими солями натрію, оскільки вона удається вже з надзвичайно малими кількостями цих солей.

Поряд з чутливістю реакцій досить велике значення для аналізу має також їхня *специфічність*.

Специфічною реакцією на даний іон називається така реакція, що дозволяє виявляти його в умовах досліду в суміші з іншими іонами. Така, наприклад, реакція виявлення  $\text{NH}_4^+$  дією лугу під час нагрівання, що супроводжується виділенням аміаку, який легко можна впізнати за запахом й іншими властивостями:



З числа тих сполук, з якими зазвичай мають справу при аналізі, аміак у даних умовах утворюється тільки із солей амонію. Тому реакція з лугом є специфічною для виявлення  $\text{NH}_4^+$ .

Відомо, однак, не так багато специфічних реакцій. В аналітичній хімії частіше доводиться мати справу з реакціями, що дають однаковий або подібний ефект із декількома, а іноді і з багатьма іонами. Реакції, що дають подібний ефект лише з обмеженим числом іонів, називаються *виборчими* або *селективними*. Ступінь селективності реакції тим більше, чим менше число іонів, з якими реакція дає позитивний ефект.

#### *Кількісний хімічний аналіз*

*Титриметричний, або об'ємний, аналіз* — метод кількісного аналізу, заснований на вимірюванні об'єму (або маси) реагенту Т, витраченого на реакцію з визначаємою речовиною Х. Іншими словами, титриметричний аналіз — це аналіз, заснований на *титруванні*.

*Титрування* — процес визначення речовини Х поступовим додаванням невеликих кількостей речовини Т, під час якого будь-яким способом забезпечують виявлення точки (моменту), коли вся речовина Х прореагувала. Титрування дозволяє знайти кількість речовини Х за відомою кількістю речовини Т, доданої до цієї точки (моменту), з урахуванням того, що співвідношення, у якому реагують Х і Т, відомо зі стехіометрії або якимось інакше.

*Титрант* — розчин, що містить активний реагент Т, за допомогою якого проводять титрування.

Звичайне титрування проводять, додаючи титрант із каліброваної бюретки в колбу для титрування з аналізованим розчином. У цю колбу перед титруванням вносять *аліквотну частку* аналізованого розчину.

*Аліквотна частка (аліквота)* — це точно відома частина аналізованого розчину, узята для аналізу. Часто вона відбирається калібною піпеткою і її об'єм як правило позначається символом  $V_n$ .

*Точка еквівалентності (ТЕ)* — така точка (момент) титрування, у якій кількість доданого титранта Т еквівалентна кількості титруємої речовини Х. Синоніми ТЕ: *стехіометрична точка, теоретична кінцева точка*.

*Кінцева точка титрування (КТТ)* — точка (момент) титрування, у якій деяка властивість розчину (наприклад, його забарвлення) робить помітну (різку) зміну. КТТ відповідає більш-менш ТЕ, але найчастіше не збігається з нею.

*Індикатор* — речовина, що виявляє видиму зміну в ТЕ або поблизу неї. В ідеальному випадку індикатор присутній у досить малій концентрації, щоб в інтервалі його переходу не затрачалася істотна кількість титранта Т. Різка видима зміна індикатора (наприклад, його забарвлення) відповідає КТТ.

*Інтервал переходу індикатора* — область концентрації іонів водню, металу або інших іонів, у межах якої око здатне знайти зміну у відтінку, інтенсивності забарвлення, флуоресценції або іншої властивості візуального індикатора, викликане зміною співвідношення двох відповідних форм індикатора. Цю область зазвичай виражають у виді негативного логарифма концентрації (наприклад,  $\text{pH} = -\lg(\text{H}_3\text{O}^+)$ ). Для окислювально-відновного індикатора інтервал переходу є відповідною областю окислювально-відновного потенціалу.

*Ступінь відтитрованості  $f$*  — відношення об'єму  $V(T)$  доданого титранта до об'єму  $V(\text{TE})$  титранта, що відповідає ТЕ:

$$f = V(T)/V(\text{TE}).$$

Іншими словами, ступінь відтитрованості розчину — це відношення кількості відтитрованої речовини до її вихідної кількості в аналізованому розчині.

*Крива титрування* — графічне зображення залежності зміни концентрації  $C(X)$  визначаємої речовини Х або деякої зв'язаної з нею властивості системи (розчину) від об'єму  $V(T)$  доданого титранта Т. Величина  $C(X)$  у ході титрування змінюється на кілька порядків, тому крива титрування часто будується в координатах  $\lg C(X) - V(T)$ .

По осі абсцис відкладають об'єм титранта  $V(T)$ , що додається, або ступінь відтитрованості  $f$ .

Якщо по осі ординат відкладати рівноважну концентрацію  $C(X)$  або інтенсивність пропорційної їй властивості, то одержують *лінійну криву титрування*.

Якщо по осі ординат відкладати  $\lg C(X)$  або логарифм інтенсивності властивості, пропорційної  $C(X)$ , то одержують *логарифмічну (або монологарифмічну) криву титрування*.

Для більш чіткого виявлення особливостей процесу титрування й у прикладних цілях іноді будують *диференціальні криві титрування*, відкладаючи по осі абсцис об'єм титранта  $V(T)$ , що додається, а по осі ординат - першу похідну від логарифма концентрації (або інтенсивності пропорційної їй властивості) по об'єму титранта, що додається  $dlgC(X)/dV(X)$ . Такі криві титрування зазвичай використовують у фізико-хімічних методах аналізу, наприклад при потенціометричному титруванні.

Іноді будують *білогарифмічні* криві титрування, відкладаючи по осі ординат не логарифм концентрації, а логарифм відносини концентрацій супряженої пари речовин.

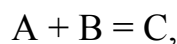
Використовують також криві титрування в *концентраційно-логарифмічних* координатах, коли по обох осях відкладають логарифми концентрацій речовин, що беруть участь у реакції.

#### *Вимоги до реакцій у титриметричному аналізі*

Реакції, використовувані в титриметричному аналізі, повинні відповідати наступним основним вимогам:

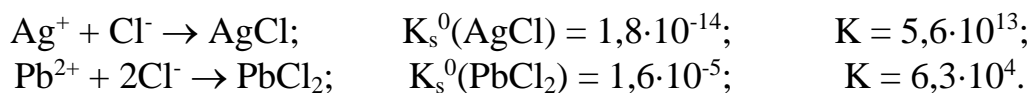
1) реакція повинна протікати по строго визначеному стехіометричному рівнянню. Побічні реакції повинні бути виключені;

2) реакція повинна протікати кількісно, тобто практично до кінця. Рівновага в системі повинна бути цілком зміщена у бік продуктів реакції. Ступінь перетворення вихідних речовин у продукти реакції в ТЕ повинен бути не менш 99,90 - 99,99%. Константа рівноваги повинна бути досить велика. Для реакції типу



у якій беруть участь два вихідних реагенти А і В, значення константи рівноваги  $K$  повинно бути  $K \geq 10^8$ , за цих умов реакція протікає не менш ніж на 99,99%. Для реакцій за участю великого числа реагентів величина константи рівноваги повинна бути ще більше.

Так, наприклад, хлорид-іони осаджуються з водного розчину при додаванні розчинів солей срібла (1) і свинцю (2):



Константи рівноваги  $K$  цих реакцій (зворотні величині добутку розчинності) рівні  $5,6 \cdot 10^{13}$  і  $6,3 \cdot 10^4$  відповідно. Отже, першу реакцію можна використовувати для титрування хлорид-іонів, оскільки константа рівноваги  $K = 5,6 \cdot 10^{13} > 10^8$ . Другу реакцію недоцільно застосовувати для титрування хлорид-іонів, тому що ця реакція йде не до кінця (константа її рівноваги невелика), і при досягненні рівноваги в розчині усе ще залишається значна кількість хлорид-іонів;

3) реакція повинна протікати швидко, щоб у будь-який момент титрування рівновага встановлювалася практично миттєво. Іноді для прискорення досягнення рівноваги розчини нагрівають або ж вводять у них каталізatori;

4) реакція повинна дозволяти точно і зручно визначати КТТ поблизу ТЕ.

#### *Класифікація методів титриметричного аналізу*

Найбільш розповсюджена класифікація титриметричних методів заснована на різних типах використовуваних реакцій.

1) *Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)* — титрування, засноване на реакції переносу протонів від однієї реагуючої частки до іншої в розчині. Розрізняють ацидиметрію й алкаліметрію.

*Ацидиметрія (ацидиметричне титрування)* — визначення речовин титруванням стандартним розчином кислоти.

*Алкаліметрія (алкаліметричне титрування)* — визначення речовин титруванням стандартним розчином сильної основи.

2) *Окислювально-відновне титрування (редоксметрія)* — титрування, супроводжуване переходом одного або більшого числа електронів від іона-донора або молекули (відновника) до акцептора (окислювача).

3) *Осаджувальне титрування* — таке титрування, коли титруєма речовина під час взаємодії з титрантом виділяється з розчину у виді осаду.

4) *Комплексиметричне титрування* — титрування речовини розчином такої сполуки, що утворює з титруємою речовиною слабкодисоціюючий розчинний комплекс.

Різновидом комплексиметричного титрування є *комплексонометричне титрування (комплексонометрія)* — таке титрування, коли титруєма речовина при взаємодії з титрантом — розчином комплексонів — утворює комплексонати металів.

Надалі цю класифікацію буде деталізовано.

#### *Види титрування, що застосовуються в титриметричному аналізі*

У титриметричному аналізі застосовують *пряме титрування, зворотне титрування і непряме титрування, або титрування по заміснику (замісне титрування)*.

*Пряме титрування* — це таке титрування, коли визначаєма речовина безпосередньо титрується стандартним розчином титранта або навпаки. Розрахунок результатів прямого титрування проводиться в такий спосіб:

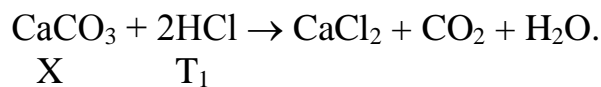
$$\begin{aligned}n(1/zX) &= n(1/zT); \\ C(1/zX)V(X) &= C(1/zT)V(T); \\ C(1/zX) &= C(1/zT)V(T)/V(X), \quad T(X) = C(1/zX)M(1/zX)/1000; \\ m(X) &= C(1/z)M(1/z)V_k = T(X)V_k',\end{aligned}$$

де всі позначення відповідають прийнятим раніше, причому об'єм мірної колби  $V_k$  вимірюється в літрах, а об'єм тієї ж мірної колби  $V_k'$  — у мілілітрах:  $V_k' = 1000V_k$ .

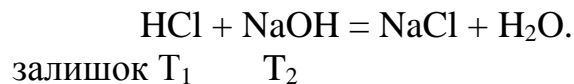
*Зворотне титрування (титрування за залишком)* — титрування речовини, що непрореагувала, яку додають в надлишок до аналізованого розчину у виді стандартного розчину.

До аліквотної частки аналізованого розчину об'ємом  $V(X)_n$  додають у надлишку точно відомий об'єм  $V(T_1)$  стандартного розчину речовини  $T_1$  з молярною концентрацією еквівалента  $C(1/z_1)$ . Визначаема речовина  $X$  реагує з  $T_1$  цілком. Потім непрореагувавший надлишок речовини  $T_1$  відтитровують стандартним розчином титранта  $T_2$ .

Приклад. *Визначення кальцію в карбонаті кальцію методом зворотного титрування.* Нехай потрібно визначити вміст кальцію в аналізованому зразку карбонату кальцію. Для цього зразок розчиняють у хлороводневій кислоті (речовина  $T_1$ ) з точно відомим вмістом  $HCl$ :



Надлишок непрореагувавшої  $HCl$  відтитровують стандартним розчином  $NaOH$  (речовина  $T_2$ ) з відомою концентрацією:



Відповідно до закону еквівалентів можна записати:

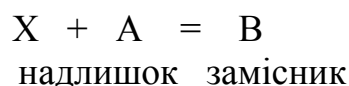
$$\begin{aligned} n(HCl) &= n(1/2Ca^{2+}) + n(NaOH); \\ n(1/2Ca^{2+}) &= n(HCl) - n(NaOH); \\ n(1/2Ca^{2+}) &= C(HCl)V(HCl) - C(NaOH)V(NaOH). \end{aligned}$$

Знаючи еквівалентну кількість катіонів кальцію  $n(1/2Ca^{2+})$ , можна розрахувати масу кальцію  $m(Ca^{2+})$  в аналізованому зразку:

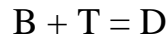
$$m(Ca^{2+}) = n(1/2Ca^{2+})M(1/2Ca^{2+}).$$

*Непряме титрування (замісне титрування)* — титрування, при якому визначаема речовина не реагує з титрантом безпосередньо, а визначається побічно в результаті використання стехіометрично протікаючої реакції з утворенням іншої речовини, яка реагує з титрантом.

До аналізованого розчину, що містить визначаємий компонент  $X$ , додають реагент  $A$  в надлишку (для забезпечення повноти протікання реакції) порівняно зі стехіометричною кількістю. При цьому утворюється речовина  $B$  — замісник у кількості, еквівалентній компоненту  $X$ , що прореагував:

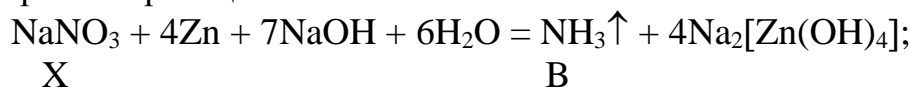


Замісник, що утворився, В відтитровують стандартним розчином титранта Т:

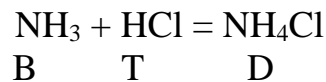


За результатами титрування розраховують молярну концентрацію еквівалента  $c(1/z X)$ , титр  $T(X)$  і масу  $m(X)$  визначеного компонента  $X$  в аналізованому розчині, виходячи з закону еквівалентів.

Приклад. *Визначення нітратів методом замісного титрування.* Наважку аналізованого нітрату, наприклад нітрату натрію, розчиняють у воді й одержують розчин об'ємом  $V_k$ . До аліквотної частини розчину додають металевий цинк у невеликому надлишку порівняно зі стехіометричною кількістю і луг. При цьому протікає реакція



Аміак, що утворився, відганяють у приймач зі стандартним розчином  $\text{HCl}$  об'ємом  $V(\text{HCl})$ , де він зв'язується в катіон амонію:



$\text{HCl}$ , що не прореагувала, відтитровують стандартним розчином лугу:

*Розрахунки:*

$$\begin{aligned} n(\text{NaNO}_3) &= n(\text{NH}_3); \\ n(\text{HCl}) &= n(\text{NH}_3) + n(\text{NaOH}); \\ n(\text{HCl}) &= n(\text{NaNO}_3) + n(\text{NaOH}); \\ n(\text{NaNO}_3) &= n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}); \\ C(\text{NaNO}_3)V(\text{NaNO}_3) &= C(\text{HCl})V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH})V(\text{NaOH}); \\ C(\text{NaNO}_3) &= [C(\text{HCl})V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH})V(\text{NaOH})]/V(\text{NaOH}). \end{aligned}$$

Тут усі позначення відповідають прийнятим раніше.

Усі величини в правій частині останнього рівняння відомі, тому можна знайти концентрацію нітрату натрію. Знаючи об'єм  $V_k$  вихідного аналізованого розчину, розраховують масу нітрату натрію в цьому розчині:

$$m(\text{NaNO}_3) = C(\text{NaNO}_3) M(\text{NaNO}_3) V_k.$$

*Методи встановлення кінцевої точки титрування*

Існують дві групи методів фіксування КТТ: візуальні й інструментальні.

*Візуальні методи.* За ходом реакції стежать візуально, спостерігаючи зміну забарвлення (або іншої властивості) спеціально внесеного індикатора при нейтралізації, окислюванні-відновленні, осадженні або комплексоутворенні. КТТ

установлюють за різкою зміною видимої властивості системи в присутності індикатора або без нього: поява, зміна, зникнення забарвлення, утворення або розчинення осаду.

В *індикаторних* візуальних методах у титруємий розчин вносять індикатор. Залежно від специфіки титруємого розчину та титранта застосовують різні індикатори: кислотно-основні, окислювально-відновні, осаджувальні, металохромні, адсорбційні, металофлуоресцентні, флуоресцентні, хемілюмінесцентні, екрануючі, екстракційні. Найважливіші з цих індикаторів розглянуто далі під час характеристики різних видів і способів титрування.

У *безіндикаторних* візуальних методах використовують забарвлення титранта або титруємої речовини. КТТ визначають за появою забарвлення титранта або за зникненням забарвлення титруємої речовини.

*Інструментальні методи.* КТТ установлюють за зміною фізико-хімічних властивостей розчину — флуоресценції, оптичної густини, потенціалу, питомої електропровідності, сили струму, радіоактивності й ін. Зміну фізико-хімічних властивостей фіксують на різних приладах.

*Загальна характеристика інструментальних (фізико-хімічних та фізичних) методів аналізу.*

Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу засновані на використанні залежності між вимірюваними фізичними властивостями речовин і їх якісним і кількісним складом. Оскільки фізичні властивості речовин вимірюються за допомогою різних приладів — «інструментів», то ці методи аналізу називають також інструментальними методами.

*Класифікація фізичних і фізико-хімічних методів аналізу.* Ця класифікація заснована на урахуванні вимірюваних фізичних та фізико-хімічних властивостей речовини або досліджуваної системи.

*Оптичні методи* засновані на вимірюванні оптичних властивостей речовин.

*Хроматографічні методи* засновані на використанні здатності різних речовин до виборчої сорбції.

*Електрохімічні методи* засновані на вимірюванні електрохімічних властивостей систем.

*Радіометричні методи* засновані на вимірюванні радіоактивних властивостей речовин.

*Термічні методи* засновані на вимірюванні теплових ефектів відповідних процесів.

*Мас-спектрометричні методи* засновані на вивченні іонізованих фрагментів («осколків») речовин.

Застосовуються також й інші методи аналізу (ультразвукові, магнітохімічні, пікнометричні й ін.).

*Загальні достоїнства та недоліки фізичних і фізико-хімічних методів аналізу.* До достоїнств фізичних і фізико-хімічних методів аналізу можна віднести наступні:



а) низька межа виявлення ( $1 - 10^{-9}$  мкг) і мала гранична концентрація (до  $\sim 10^{-12}$  г/мл) визначаємої речовини;

б) висока чутливість, формально обумовлена величиною тангенса кута нахилу відповідної градуіровочної кривої, що відбиває графічно залежність вимірюваного фізичного параметра (як правило відкладається по осі ординат) від концентрації або кількості визначаємої речовини (як правило відкладається по осі абсцис). Чим більше тангенс кута нахилу кривої до осі абсцис, тим чутливіше метод, тобто для одержання однакового «відгуку» — зміни фізичної властивості — потрібна менша зміна концентрації або кількості визначаємої речовини;

в) висока селективність (вибірковість) методу. Часто можна визначати складні компоненти безпосередньо в аналізованих сумішах, без їхнього розділення і без виділення окремих компонентів;

г) мала тривалість проведення аналізів, можливість їхньої автоматизації та комп'ютеризації.

*До недоліків* фізичних та фізико-хімічних методів аналізу можна віднести наступні:

а) іноді (але не завжди !) відтворюваність результатів виявляється гірше, ніж при використанні класичних хімічних методів кількісного аналізу — таких, як гравіметрія та титриметрія;

б) погрішності визначень з використанням фізичних і фізико-хімічних методів аналізу часто складають біля  $\pm 5\%$  (а в ряді випадків — до  $\pm 20\%$ ), у той час як у класичному хімічному аналізі (гравіметрія, титриметрія) вони зазвичай не перевищують  $\pm(0,1 - 0,5)\%$ ;

в) складність застосовуваної апаратури, її висока вартість.