

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ВІДКРИТИЙ МІЖНАРОДНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
РОЗВИТКУ ЛЮДИНИ «УКРАЇНА»**

**Д.-М. Я. Брускова, Н.Ф. Кущевська, В.В. Малишев**

## **ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ**

*Підручник*

Київ  
2020

**УДК 541.1: 541.182**

**ББК**

**М**

*Рекомендовано до друку  
науково-методичною радою Університету «Україна»  
протокол № 6 від 10.12.2019р.)*

**Автори: Брускова Д.-М.Я.,** к.х.н., доцент;

**Кущевська Н.Ф.,** д.т.н. професор;

**Малишев В.В.,** д.т.н., професор

**Рецензенти: В.А. Тьортих,** д.х.н., професор Інституту хімії  
поверхні НАН України

**С.Д. Ісаєв,** д.х.н., професор Університету «Києво-  
Могилянська Академія»

**І.М. Астрелін,** д.т.н., професор Національного Технічного  
Університету «КПІ».

**Брускова Д.-М.Я.**

**Б**

2020. – 530 с.

**ISBN**

У першій частині підручника наведено відомості про елементи вчення про будову речовини та хімічний зв'язок, основи хімічної термодинаміки та її основні поняття. Розглянуто основи вчення про гетерогенні рівноваги, молекулярні розчини, розчини електролітів. Розглянуто питання електрохімії, основ хімічної кінетики, вчення про каталіз, поверхневі явища.

Друга частина містить інформацію про основні поняття колоїдних систем, високомолекулярних сполук та гелів. Детально розглянуто питання адсорбції. Наведено відомості про мікрогетерогенні системи та міцелярні розчини.

Рекомендовано для студентів напрямів підготовки «Природничі науки», «Хімічна технологія та інженерія», «Харчові технології та інженерія» та «Охрона здоров'я».

**УДК 541.1: 541.182**

**ББК**

**ISBN**

Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. Університет «Україна», 2020

## Зміст

### Частина I. Фізична

Хімія.....	5
1.1. Вступ до фізичної хімії.....	5
1.2. Будова речовини.....	18
1.2.1. Елементи вчення про будову речовини.....	18
1.2.2. Елементи вчення про хімічний зв'язок.....	41
1.2.3. Кристалічний стан речовини.....	64
1.3. Основи хімічної термодинаміки.....	78
1.3.1. Термохімія. Перше начало термодинаміки.....	78
1.3.2. Калорійність харчової сировини їжі та палива.....	85
1.3.3. Друге начало термодинаміки.....	89
1.3.4. Хімічна рівновага.....	98
1.4. Вчення про гетерогенні (фазові) рівноваги. Основні поняття.....	107
1.4.1. Однокомпонентні системи.....	107
1.4.2. Рівноваги в двохкомпонентних системах.....	117
1.5. Вчення про молекулярні розчини.....	131
1.5.1. Теорія ідеальних розчинів.....	131
1.5.2. Концентровані реальні розчини.....	151
1.6. Розчини електролітів.....	164
1.6.1. Теорія електролітичної дисоціації.....	164
1.6.2. Визначення рН розчинів. Сильні електроліти	174
1.7. Електрохімія.....	187
1.7.1. Електропровідність розчинів електролітів.....	187
1.7.2. Електрохімія електродних процесів.....	198
1.7.3. Потенціометрія. Хімічні джерела струму.....	210
1.7.4. Корозія металів. Електроліз.....	224

1.8.	Основи хімічної кінетики.....	236
1.8.1.	Кінетика елементарних реакцій.....	236
1.8.2.	Кінетика складних реакцій.....	256
1.8.3.	Вчення про каталіз.....	264
1.9.	Основи вчення про поверхневі явища та адсорбцію.....	278
1.9.1.	Вільна поверхнева енергія та поверхневі явища.....	278
1.9.2.	Адсорбція на твердих адсорбентах.....	292
1.9.3.	Хроматографія.....	304
Частина II. Колоїдна хімія.....		319
2.1.	Вступ до колоїдної хімії.....	319
2.2.	Подвійний електричний шар і електрокінетичні явища.....	338
2.3.	Коагуляція та стабілізація колоїдних систем...	347
2.4.	Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості.....	362
2.5.	Високомолекулярні сполуки, їх розчини.....	385
2.6.	Гелі та драглі.....	412
2.7.	Поверхневі явища і адсорбція.....	436
2.7.1.	Адсорбція на рідких поверхнях.....	436
2.7.2.	Адсорбція на твердих поверхнях.....	452
2.8.	Напівколоїди. міцелярні розчини.....	470
2.9.	Мікрогетерогенні системи.....	483
2.10.	Емульсії.....	498
2.11.	Піни та аерозолі.....	510
Список рекомендованої літератури.....		527

## **ЧАСТИНА I. ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

### **1.1. ВСТУП ДО ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ**

Ще зі школи учень знає, що існує безліч наукових дисциплін, які вивчають навколишній світ в усій його різноманітності. Серед таких дисциплін особливо важливими є фізика, хімія, біологія. Кожна з цих наук вивчає матеріальний світ в різних аспектах, в різних проявах.

Фізика вивчає сутність і характер фізичних явищ, при яких не відбувається зміна складу систем. До таких ми відносимо, наприклад, механічні зміни в тілах, переміщення тіл у просторі, різноманітного виду фізичні зміни чи, як кажуть, фізичні форми руху матерії: звукові, електричні, електромагнітні коливання, теплові, атомні, ядерні, гравітаційні та інші процеси.

Предметом біології в усіх її напрямках є вивчення живої матерії: рослин, мікроорганізмів, тваринного світу та людини.

Хімія, яка вивчає властивості та перетворення речовин, з яких складаються об'єкти живої і неживої природи, займає начебто проміжне положення між фізикою та біологією, тобто хімія є з'єднуючою ланкою між цими двома природничими науками. В міру розвитку фізики, хімії та біології вченим ставала все більш зрозуміла думка, що природа єдина і неподільна, що різноманітні властивості і прояви навколишнього світу тісно зв'язані між собою, що поділ природознавства на окремі галузі є зручним тільки з точки зору методики пізнання. Кожна галузь природознавства може бути пізнана досить повно тільки з позицій комплексного підходу і залученням методів та досягнень інших його галузей. При цьому особливий інтерес викликає вивчення питань, що порушують проблеми як фізичних, так і хімічних та біологічних явищ. Так до середини XVIII століття розвиток знань з фізики та хімії створив основу для виділення і подальшого утвердження фізичної хімії як самостійної наукової дисципліни.

Сучасна хімія, яка займається вивченням властивостей та закономірностей перетворення речовини, тобто вивченням хімічної форми руху матерії, дуже складна. Сьогодні розрізняють декілька функціональних її гілок, серед яких:

1) Неорганічна хімія, яка вивчає властивості та перетворення неорганічних речовин.

2) Органічна хімія, що вивчає властивості вуглеводнів та їх різноманітних похідних.

3) Аналітична хімія розробляє різноманітні методи визначення якісного та кількісного складу різноманітних хімічних систем.

На відміну від цих дисциплін, фізична хімія, використовуючи досягнення фізики, розкриває сутність хімічних процесів, їх механізм.

Фізичну хімію можна визначити, як науку, що досліджує закономірності взаємних перетворень фізичної та хімічної форм руху матерії, взаємозв'язок між фізичними і хімічними явищами, вивчає механізм перебігу, а також фізичні ефекти, які супроводжують хімічні реакції та фізико-хімічні процеси.

### ***Завдання та методи фізичної хімії***

В цілому фізична хімія вивчає дві групи питань:

1) Вивчення властивостей і будови різноманітних речовин (їх молекул, атомів, іонів) залежно від умов одержання й існування.

2) Вивчення суті хімічних процесів (їх молекулярного механізму, швидкості, напрямлення, енергетичних /термодинамічних/ параметрів) залежно від складу і будови речовин, які беруть у них участь, а також від умов і зовнішніх впливів.

Для розв'язання всіх цих складних завдань фізична хімія має достатньо могутній арсенал методів, який розроблявся протягом двох з половиною століть її існування і розвитку.

Теоретичний аналіз експериментального матеріалу й узагальнення інформації щодо вивчення властивостей речовин і законів перебігу хімічних реакцій здійснюються, головним чином, трьома методами теоретичної фізики: термодинамічним, статистичним, квантово-механічним.

*Статистичний метод* спирається на вчення про молекулярну природу тіл і розглядає властивості речовин, які складаються з великої кількості частинок (так звані мікроскопічні властивості), виходячи із законів руху і властивостей окремих частинок. Цей метод дає можливість застосовувати до фізико-хімічних систем закони теорії імовірності.

*Термодинамічний метод* полягає в знаходженні зв'язків між різноманітними термодинамічними властивостями і формами перетворення енергії системи без розглядання механізму процесу. Термодинамічний метод доповнюється висновками молекулярно-кінетичної теорії і даними про будову молекул, отриманими експериментальним шляхом.

*Квантово-механічний метод*, заснований на корпускулярно-хвильовому уявленні про побудову матерії, дискретність її стану, широко використовується при вивченні будови атомів і молекул, хімічного зв'язку, реакційної здатності речовини.

Зміст курсу фізичної та колоїдної хімії поділяють на кілька основних розділів, які характеризують напрямки цієї науки і визначають її предмет. Найважливіші з цих розділів охоплюють ряд питань:

1) *Вчення про будову речовини та хімічний зв'язок.* В цьому розділі викладаються питання будови атомів і молекул, механізму виникнення та природи хімічного зв'язку і міжмолекулярної взаємодії, вчення про агрегатні стани речовини. Для вивчення цих проблем використовуються теоретичні положення й експериментальні досягнення сучасної фізики і квантової механіки.

2) *Хімічна термодинаміка* – один із фундаментальних розділів курсу, в якому розглядаються кількісні співвідношення між різноманітними енергетичними переходами та роботою при хімічних перетвореннях і в фізико-хімічних процесах. Хімічна термодинаміка містить в собі термохімію – вчення про теплові ефекти хімічних реакцій та фізико-хімічних процесів. За допомогою хімічної термодинаміки можна визначити напрямок і межі мимовільного перебігу процесів, що вивчаються. Хімічна термодинаміка базується головним чином на двох основних принципах термодинаміки, які є найважливішими законами природи.

Висновки хімічної термодинаміки широко використовуються в інших розділах фізичної хімії та дають можливість здійснити якісні і кількісні оцінки різноманітних фізико-хімічних процесів.

3) *Вчення про фазові (гетерогенні) рівноваги* розглядає закономірності переходу речовини з одної фази в іншу без зміни хімічного складу системи.

Висновки цього розділу мають дуже важливе практичне значення, бо подібні процеси спостерігаються всюди: в побуті, на виробництві, в навколишньому середовищі.

4) З дослідженням фазових рівноваг тісно поєднане *вчення про розчини*, які є однофазними (гомогенними) системами. Виняткове значення розчинів, без яких неможливо уявити собі жодну технологію і навіть саме існування людини, робить особливо важливим пізнання закономірностей, які визначають властивості розчинів.

5) Важливим розділом фізичної хімії є *електрохімія* – наука, яка вивчає деякі властивості і особливості розчинів та розплавів електролітів, явища, які спостерігаються на межі метал – розчин електроліту, електропровідність розчинів електролітів, процеси електролізу, роботу гальванічних елементів і електрохімічну корозію металів.



б) *Хімічна кінетика* – наука, яка вивчає швидкість та молекулярний механізм хімічних реакцій, вплив різноманітних факторів, у тому числі таких, як присутність каталізаторів, температура, концентрація та ін., на швидкість хімічних реакцій. Висновки цього розділу фізичної хімії дають можливість прискорити бажані і, навпаки, уповільнити чи повністю виключити небажані процеси. Таким чином, створюються умови для керування реакціями, що має дуже важливе значення для сучасного виробництва та цивілізації в цілому.

### 7) *Дослідження поверхневих явищ і адсорбція*

Такий поділ курсу, звичайно, умовний, адже всякий реальний процес, складний, різноманітний, не можна зрозуміти, якщо розглядати його однобічно, в ізольованому вигляді, без зв'язку із супутніми явищами. Навпаки, будь-яке явище може бути зрозумілим і обґрунтованим, якщо воно розглядається в нерозривному зв'язку з іншими явищами навколишнього світу. В цьому положенні суть методу, який лежить у філософській діалектичній основі фізичної хімії. Така основа необхідна для вироблення правильних наукових теорій і їх використання в матеріальній виробничій практиці сучасного суспільства.

## ***Історія виникнення і становлення фізичної хімії. Внесок світових та українських учених в її розвиток***

*(короткий нарис)*

Сам термін “фізична хімія”, мабуть, уперше зустрічається в працях німецького алхіміка Г. Кунрата (1599), пізніше французького вченого Н.Лефевра (1660). Але зміст цього терміна був не зовсім зрозумілим і визначеним. В XVIII столітті окреслилась тенденція провести межу між прикладною і “чистою” хімією, причому під “чистою” хімією розуміли теоретичну хімію. Для хіміків XVIII-XIX століть терміни “фізична” і “теоретична” хімії були синонімами.

Першим серед європейських і світових учених, хто систематично займався створенням основ фізичної хімії, а точніше сказати, фундатором фізичної хімії став російський учений М.В.Ломоносов. Свою освіту він отримував, зокрема, і в Києво-Могилянській Академії. В 1752 р. М.В.Ломоносов вперше в історії цієї науки прочитав студентам Петербурзької Академії Наук курс лекцій, названий їм курсом фізичної хімії. Визначення Ломоносовим фізичної хімії як науки не втратило свого позитивного значення і сьогодні: “Фізична хімія - наука, яка пояснює на основі положень і дослідів фізичних причину того, що відбувається через хімічні операції в складних тілах”. Учений створив найсучаснішу на той час інструментальну фізико-хімічну лабораторію. Вперше в практику хімічних досліджень Ломоносов ввів кількісні вимірювання (вагові вимірювання), що дало йому можливість сформулювати фундаментальний закон природи – закон збереження маси речовини, на якому базуються всі кількісні розрахунки в хімії.

М.В. Ломоносов розглядав фізичну хімію як науку, яка об’єднує в своїх рамках і фізику, і хімію, і математику. Він роз’яснював: “З’єднавши фізичні істини з хімічними, краще пізнати приховану природу тіл. ... Хто хоче проникнути в дослідження хімічних істин, той повинен вивчати механіку... так як знання механіки припускає знання математики, то той, хто намагається ближче вивчити хімію, той повинен добре знати математику... Хімік без знання фізики схожий на людину, яка всього повинна шукати дотиком, і ці дві науки так з’єднані між собою, що одна без одної в досконалості існувати не можуть. Хімія руками, математика очима фізичними по справедливості може називатись”.



ЛОМОНОСОВ  
МИХАЙЛО ВАСИЛЬОВИЧ

Заслуги Ломоносова перед вітчизняною наукою величезні. Недаремно О.С. Пушкін написав про нього прекрасні слова: “Він створив перший російський університет. Він, краще сказати, сам був першим нашим університетом...”. На жаль, М.В. Ломоносов не залишив після себе гідного продовжувача своєї титанічної наукової справи. Після смерті М.В. Ломоносова тільки професор М.М. Бекетов зміг вперше повернутися до створення курсу фізичної хімії. В 1860р. в Харківському університеті Бекетов прочитав “Спеціальний курс органічної хімії і відношення фізичних і хімічних явищ між собою”, який став мовби прологом до систематичного курсу фізичної хімії. Цей курс Бекетов читав на організованому ним у 1864р. фізико-хімічному відділенні фізико-математичного факультету. На цьому відділенні не тільки читались лекції з фізичної хімії, але і велись практичні заняття: ставились задачі з визначення густини пари, молекулярної ваги, з дослідження спектрів і т.д. З 1865р. свій курс Бекетов називає “фізичною хімією”. Учений створив в Харкові видатну школу фізико-хіміків. Серед його учнів були видатні вчені – хіміки І.П.Осипов, П.Д. Хрущов, В.Ф. Тимофєєв. В 1886р. М.М. Бекетов видав свій “Курс фізичної хімії”, який за змістом і структурою з’явився оригінальним навчальним посібником. Професор Харківського університету І.П. Осипов, який, зокрема, зробив важливий внесок у розвиток термохімії, одним із перших показав необхідність синтезу хімічної кінетики з термодинамікою, писав про Бекетова як про фізико-хіміка:

“За час викладання М.М.Бекетов безперервно читав неорганічну хімію, а з 1865 р. “фізико-хімію”, як він називав цей відділ хімії, який розвинувся в теперішній час у величезну галузь знання під ім’ям фізичної хімії. Харківський університет може пишатися тим, що в ньому, в першому із європейських університетів, завдяки дивовижному провидінню і глибокій вченості викладача, організовано було систематичне викладання цього предмета”.



Бекетов Микола  
Миколайович  
(1827-1911)

М.М. Бекетов вперше досліджував відновлюючу здатність одних металів щодо інших і встановив високу відновлюючу здатність металічного алюмінію і магнію, запропонував ряд активності металів, вивчив залежність спрямування хімічного процесу від концентрації реагуючих речовин, їх енергетичного стану і зовнішніх умов, створив термохімічну лабораторію, в якій досліджував хімічну спорідненість.

сновників термохімії був Г.І. Гесс (1802-1850) – професор гірничого і технологічного інститутів у Петербурзі. На основі проведених експериментальних досліджень він у 1836р. сформулював, а в 1840р. опублікував закон постійності сум теплот, який є основним законом нового розділу фізичної хімії – термохімії.

Величезний внесок у розвиток фізичної хімії зробив Д.І. Менделєєв (1834-1907). Періодичний закон, “гідратна” теорія розчинів, роботи з вивчення тиску пари рідин, вивчення рівняння стану ідеального газу, встановлення “критичної температури” – температури абсолютного кипіння рідин - ось далеко не повний список величезних заслуг ученого в галузі фізичної хімії. За всієї різноманітності наукових інтересів Менделєєв впевнено заявляв: “Головний предмет моїх занять є фізична хімія”. Але вчений зробив значний внесок і в становлення колоїдної хімії, проводив численні дослідження колоїдних систем. Цікаво зазначити, що, крім викладацької і наукової робот в Петербурзі, Д.І. Менделєєв тісно співробітничав з Київським політехнічним інститутом, кожного року очолював державну екзаменаційну комісію, яка приймала випускні екзамени в КПІ.

Значний вплив на розвиток правильних уявлень про природу хімічного зв'язку і будови речовини справила теорія хімічної будови А.М. Бутлерова.

Значно збагатили теорію розчинів праці Д.П. Коновалова, І.О. Каблукова, В.Ф. Алексеева. Принципове теоретичне і практичне значення мають дослідження акад. М.М.Семенова в хімічній кінетиці і, зокрема, в створенні теорії ланцюгових реакцій.

Якщо згадувати видатних фізико-хіміків, які працювали в навчальних та наукових установах України, потрібно відмітити, що завдяки працям таких видатних вчених, як І.Г. Борщов, Б. Шишковський, А.В. Думанський, А.І. Бродський, К.Б. Делімарський, школа фізико-хіміків України здобула заслужений авторитет і визнання в усьому світі.

Вагомий внесок у розвиток науки зробили українські вчені В.О. Кістяковський (1865-1952) – у галузі електрохімії та Д.М. Абашев (1829-1880), який вивчав взаємне розчинення рідин і термохімію неводних розчинів, а також виявив обмеженість взаємної розчинності рідин. Абашев викладав у Київському та Новоросійському (Одеському) університетах.

В.І. Вернадський (1863-1945) – великий учений, який заснував Академію Наук України і був її першим Президентом. Зокрема він обстоював думку про зв'язок кристалічної форми з фізико-хімічною будовою речовини.

Л.В.Писаржевський (1874-1938) – академік АН України – розробляв основи електронної хімії, розглядаючи хімічні процеси з погляду будови електронних оболонок атомів і молекул. Він є засновником електронної теорії гетерогенного каталізу.



**ВЕРНАДСЬКИЙ  
ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ**  
(1863-1945)

видатний учений – один з ініціаторів створення Академії Наук України, її перший Президент



**ПИСАРЖЕВСЬКИЙ  
ЛЕВКО ВОЛОДИМИРОВИЧ**  
(1874-1938)

український хімік, академік, професор кількох вищих навчальних закладів, засновник Інституту фізичної хімії НАН України



**БРОДСЬКИЙ  
ОЛЕКСАНДР ІЛЛІЧ**  
(1895-1969)

академік АН України

Значний внесок у розвиток фізичної хімії в нашій державі зробив О.І. Бродський (1895-1969) – академік АН України, який протягом багатьох років очолював Інститут фізичної хімії АН України. Його наукові праці присвячені термодинаміці та електрохімії розчинів. Вперше в СРСР добув важку воду (1934). Він є автором низки монографій, серед яких “Хімія ізотопів” – перша монографія в цій галузі у світовій науковій літературі, а також фундаментальний двотомний курс фізичної хімії для вищої школи, який і досі вважається класичним підручником.

Значний вклад у розвиток вчення про адсорбцію зробив Б. Шишковський (1873-1931), який, зокрема, вивчав явище адсорбції і в 1908р. запропонував відоме рівняння (рівняння Шишковського). Воно встановлює залежність між поверхневим натягом і концентрацією розчину. На той час Б. Шишковський працював професором Київського університету, який він і закінчив. Пізніше він став професором Ягелонського університету в Кракові (Польща) та членом Польської Академії наук.

Інший видатний український учений - академік АН України Ф.Д. Овчаренко (1913 - 1990), зокрема, провів багато досліджень структури і адсорбційних властивостей глин, іонного обміну на дисперсних мінералах, електрокінетичних властивостей природних мінералів-адсорбентів. Він створив новий напрямок у дослідженні ліофільності дисперсних мінералів, з'ясував механізм взаємодії глин з полярним і неполярним середовищами.

Важливо пам'ятати, що діяльність вітчизняних учених у галузі фізичної хімії не може розглядатись ізольовано від світової науки. Великий внесок у фізичну хімію вчених інших країн, зокрема, Дж.У. Гіббса, В. Нернста, Я. Вант-Гоффа, С. Арреніуса та інших.

### *Значення фізичної хімії*

Фізична хімія є теоретичною основою всієї хімії, тож не випадково вона називалась раніше теоретичною хімією. Висновки її мають виняткове значення для інших галузей знання, таких, як медицина, біологія, геологія і, передусім, для всіх хімічних наук, різноманітних технологій, у тому числі хімічних і харчових.

Фізична хімія є теоретичним фундаментом усіх технологічних процесів. Звідси її величезне загальнонаукове і прикладне значення. Воно особливо важливе у зв'язку з тим, що на її основі розроблені точні, швидкі, високочутливі методи аналізу і контролю, дуже поширені в науковій та виробничій практиці і відомі під загальною назвою фізико-хімічних

методів аналізу (наприклад, колориметрія, спектрофотометрія, термічний аналіз, кондуктометрія, потенціометрія, полярографія, хроматографія та інші методи). Теоретичним фундаментом для всіх цих методів є саме фізична хімія.

Розвиток і зростаюче значення фізичної хімії пов'язане з її суміжним положенням між фізикою та хімією. Як гранична наука, фізична хімія охоплює явища, які вивчаються, з кількох сторін, враховуючи діалектичний характер їх взаємодії і взаємозв'язку.

Фізична хімія грає дуже важливу роль у підготовці інженера - хіміка-технолога, у вивченні закономірностей перебігу хімічних реакцій, їх зв'язку із внутрішньою будовою молекул хімічних сполук - саме ці напрямки є найважливішими для кількісного обґрунтування нових технологічних процесів або вдосконалення існуючих.

Знання умов перебігу хімічних реакцій дає можливість керувати хімічним процесом у потрібному напрямку в умовах промислового виробництва.

Фізична хімія є теоретичною основою технології готування їжі і виробництва продовольчих та непродовольчих товарів. За допомогою її можливо встановити сутність процесів, які лежать в основі зміни складу компонентів їжі при її приготуванні, в результаті первинної та теплової обробки харчової сировини та продуктів на її основі.

Починаючи із збереження харчової сировини і закінчуючи вибором оптимальних режимів її обробки, необхідно правильно оцінити хімічні та біохімічні процеси, що відбуваються, диктуючи, при цьому, умови і терміни зберігання, раціональні прийоми обробки. Тільки на основі розуміння таких процесів можна керувати ними, регулювати чи максимально гальмувати небажані хімічні перетворення в сировині і продуктах харчування.

Вся технологія приготування їжі є хімічною технологією. Ще М.В. Ломоносов виголошував в своєму славнозвісному "Слові про користь хімії": "Скільки в



приготуванні приємної їжі та напоїв хімія нам сприяє”. За твердженням Бехгольда, “прийоми нашої кулінарної техніки, що має місце на кухні, є нічим іншим, як практичним використанням колоїдної хімії”. Насправді, в основі кулінарної технології, яка включає в себе такі процеси, як набухання первинної сировини, екстракція, розчинення, теплова обробка та інші лежать складні фізико-хімічні і колоїдні процеси, а отримані продукти є хімічними, фізико-хімічними і колоїдними системами з повним набором характерних для них властивостей.

Знання законів, методів фізичної хімії необхідно спеціалісту масового харчування, бо озброює його найновішими досягненнями науково-технічного прогресу для розв’язання соціально важливих завдань, що стоять перед галуззю. Володіння основами фізичної та колоїдної хімії дає спеціалісту-технологу можливість свідомо керувати технологічними процесами, створювати нові технології, використовувати досягнення хімічної науки для розробки продуктів з високими смаковими та органолептичними властивостями і потрібною консистенцією за умов зберігання поживної цінності харчової сировини.

### ***Питання для самопідготовки:***

1. Дати визначення фізичної хімії як науки та вказати її місце серед інших наук.
2. Теоретичне та практичне значення фізичної хімії для хімічної технології та технології приготування їжі.
3. Вкажіть основні етапи розвитку фізичної хімії.
4. Який внесок зробили вітчизняні, зокрема українські, вчені в розвиток фізичної хімії?
5. Якими методами користується фізична хімія для розв’язання теоретичних і практичних завдань, що стоять перед нею?
6. Назвіть основні розділи, які становлять курс фізичної хімії. Які наукові і практичні проблеми вирішуються в цих розділах?

## 1.2. БУДОВА РЕЧОВИНИ

### 1.2.1. Елементи вчення про будову речовини та хімічний зв'язок

#### *Коротка історія розвитку уявлень про будову атома. Постулати Бора*

Вперше уявлення про будову речовини народилося ще в Давній Греції. Атомістика давньогрецьких матеріалістів, які розвивали філософське вчення про дискретну будову матерії, вражає багатьох наших сучасників.

Давньогрецький філософ Левкип (500 - 440рр. до н.е.) і його школа стверджували, що не можна подрібнювати речовину, будь-яке тіло нескінченно, як це вважали інші. Вони вчили, що матеріальний світ дискретний, він складається з найдрібніших частинок і порожнечі. Учень Левкипа Демокріт (460 - 370 рр. до н.е.) дав назву цим дрібним частинкам «атоми», тобто «неподільні». Цією назвою ми користуємося і досі. Демокріт розвинув нове вчення - «атомістику» і вважав, що атомам притаманні такі властивості, як розмір і форма, здатність до руху. Послідовник Демокріта Епікур (342 - 270рр. до н.е.) надав давньогрецькій атомістиці завершеність і досконалість, коли припустив, що в атомах існує власне внутрішнє джерело руху, вони самі здатні взаємодіяти один з одним.

Жодне твердження давньогрецьких філософів не могло бути доведено за допомогою експериментів, тому їхнє вчення було забуте і витіснене ідеалістичними уявленнями. Більше 1000 років панувало вчення Арістотеля, який заперечував існування атомів. На думку філософа, всі речовини можуть перетворюватися одне в інше, і будь-яке тіло може нескінченно поділятися.

Майже через двадцять століть ідеї давньогрецьких атомістів почали відроджуватись завдяки працям французького філософа П'єра Гасенді (1592 - 1655рр.). Гасенді видав у 1647р. книгу про атоми, в якій стверджував, що всі речовини у

світі складаються з неподільних частинок - атомів. Атоми можуть відрізнятися одне від одного за формою, величиною і вагою.

Видатний внесок у розвиток атомістичних уявлень зробили російський учений М.В. Ломоносов, англійці Р. Бойль та Д. Дальтон, француз А.Л. Лавуазьє.

На основі атомно-молекулярних уявлень (атомно-молекулярних теорій) були сформульовані всі найважливіші закони хімії, такі, як закон збереження маси речовини, закон кратних відношень, закон сталості складу й інші.

Але вже на початку XIX століття уявлення про неподільність атомів почали розхитуватися. Дослідження з електролізу, які здійснили спочатку англійський хімік Г. Деві, а потім його учень, видатний учений М. Фарадей, навели на думку, що в речовині є не тільки нейтральні атоми чи молекули, але й інші дрібні частинки – носії зарядів. Майкл Фарадей вперше ввів у наукову лексику слово «іон» – заряджена частинка. Таким чином, виникла думка про те, що атом є складною частинкою.

Кінець XIX - початок XX століття ознаменувалися цілою низкою відкриттів у фізиці, які не можна було пояснити, залишаючись у рамках старих уявлень. Серед них найважливішими є відкриття електрона (Ж.Перен, 1895 р., Д. Томсон, 1897р.) і явища радіоактивності (А. Бекерель, 1896р.).

Уперше електрони були виявлені в дослідах з катодним випромінюванням, коли було доведено, що катодні промені, які в електричному полі відхилялися до позитивно зарядженого електрода, є потоком електронів (негативно заряджених частинок).

Р. Мілікен (1910-1917рр.) поставив досліди, за допомогою яких отримав змогу розраховувати масу і заряд електрона. З'ясувалося, що електрон має зовсім малу масу, яка в 1837 разів менша за масу самого атома водню і дорівнює  $9,11 \cdot 10^{-31}$  кг. Негативний заряд його становить  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.

В 1904р. Дж.Дж. Томсон вперше запропонував модель атома у вигляді сфери, зарядженої позитивно. На його думку, в неї, як родзинки в булці, вкраплені електрони. Модель Томсона, незважаючи на її недосконалість, дозволила пояснити можливість поглинання та розсіювання світла атомами, визначити загальну кількість електронів в атомі. Зіставляючи будову атома з положенням елемента в таблиці Менделєєва, Томсон припустив, що електрони в атомі розташовуються концентрованими шарами, а хімічні властивості визначаються зовнішнім шаром електронів.

Дослідження явища радіоактивної здатності атомів деяких важких елементів до спонтанного розпаду показали, що атоми таких елементів, як уран, радій, полоній, торій, у результаті радіоактивного розпаду можуть перетворюватися на інші. Було з'ясовано, що радіоактивне випромінювання складне і неоднорідне, воно розпадається в електричному полі на альфа ( $\alpha$ -), бета ( $\beta$ -) і гама ( $\gamma$ -) промені. До позитивного полюса сильно відхиляються  $\beta$ -промені, які являють собою потік електронів, що рухаються з величезною швидкістю. До негативного полюса відхиляються  $\alpha$ -промені, які складаються зі швидколетючих, позитивно заряджених частинок /ядер атомів гелію/ із зарядом +2 і масою 4.

$\gamma$ -промені – це радіоактивне випромінювання, яке не відхиляється в електричному полі. Це електромагнітні хвилі з довжиною  $5 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ нм.  $\gamma$ -промені здатні проникати в речовину, особливо в організми людини, тварин, і викликати фізичне руйнування структур та біохімічне перетворення клітин.

Досліди Резерфорда і Гейгера, які були пов'язані з бомбардуванням  $\alpha$ -частинками атомів різних елементів, дали можливість зробити висновок про ажурну структуру будови атома. В 1908р. Ернст Резерфорд спільно з Г. Гейгером сконструював прилад для реєстрації окремих заряджених частинок (лічильник Гейгера) і з його допомогою остаточно

довів (1909р.), що  $\alpha$ -частинки є двічі іонізованими атомами гелію.

Е. Резерфорд (1870–1937рр.) – учень Дж. Томсона – в своїх працях враховував нові досягнення в фізиці, в тому числі квантову теорію М. Планка, електромагнітну теорію світла та його корпускулярну природу, яка була експериментально доведена дослідами Лебедева та Планка.

**Квантова теорія.** В 1901р. німецький фізик-теоретик Макс Планк (1858-1947 рр.) запропонував гіпотезу квантів, він вважав, що будь-яка енергія електромагнітного випромінювання ( $E$ ), в тому числі світлова, може випромінюватися лише певними порціями - квантами, причому енергія кванта пропорційна частоті коливання ( $\nu$ ):  $E = h\nu$ , де  $h$  - постійна Планка або квант дії:  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж,  $\nu$  - частота коливань, яка дорівнює відношенню швидкості світла ( $c$ ) до довжини хвилі ( $\lambda$ ):

$$\nu = c / \lambda$$

( $c$ ,  $\lambda$ ,  $\nu$  - характеристики електромагнітного випромінювання;  $c = 2.9979250 \cdot 10^8$  м/с ).

Формула Планка відразу ж одержала експериментальне підтвердження. У зв'язку з цим Альберт Ейнштейн писав про значення цього відкриття: «Саме закон випромінювання Планка дав перше точне визначення абсолютних величин атомів, незалежно від інших пропозицій. Більш того, він переконливо показав, що, крім атомістичної структури матерії, існує свого роду атомістична структура енергії, яка керується універсальною сталою, що введена Планком. Це відкриття стало основою для всіх досліджень у фізиці ХХ ст. і майже повністю обумовило її розвиток. Без цього відкриття було б неможливо встановити справжню теорію будови молекул і атомів, а також енергетичних процесів, які керують їх перетвореннями. Більш того, воно зруйнувало кістяк класичної механіки і електродинаміки і поставило нове пізнавальне завдання для всієї фізики». Однак теорія Планка не привернула уваги вчених аж до 1905р., коли революційну наукову ідею

квантів використав А.Ейнштейн (1879-1955рр.), який поширив її на самий процес випромінювання і відкрив фотон. Ейнштейн показав, що енергія кванта ( $E$ ) завжди еквівалентна масі ( $m$ ):  $E = mc^2$ , де  $c$  – швидкість розповсюдження світла у вакуумі. Таким чином, можна вважати, що світло є потоком частинок (фотонів), які мають певну масу ( $m$ ), швидкість ( $c$ ) і енергію  $E = h\nu$ . Тобто світло має подвійну природу: електромагнітну, яку вже вивчив Максвелл, і корпускулярну, яку встановив М. Планк і експериментально довів російський учений П. Лебедев (1866-1912рр.).

**Уявлення про будову ядра атома.** Вивчаючи явище проходження  $\alpha$ -частинок через речовину (золоту фольгу). П. Лебедев у 1906р. виявив їх розсіяння, що в свою чергу привело його в 1911р. до відкриття в атомі щільного утворення діаметром близько  $1 \cdot 10^{-12}$ см, яке має позитивний заряд і велику густину, але дуже малі розміри (відносно розмірів самих атомів). Резерфорд назвав це утворення ядром атома. Найпростішим атомним ядром є ядро атома водню. Його заряд за своєю величиною дорівнює заряду електрона і протилежний за знаком, а маса найменша з усіх ядер. Ядро атома водню вважають елементарною частинкою, і в 1920р. Резерфорд надав йому назву *протон*, що означає *перший*. Маса протона приблизно дорівнює одній атомній одиниці маси.

Однак, маси інших атомів, крім водню, чисельно перевищують заряди ядер. Резерфорд передбачав, що в ядрах, крім протонів, містяться деякі нейтральні частинки, які мають певну масу. Ці частинки пізніше, у 1932р., були виявлені Чедвіком, який відкрив їх експериментально бомбардуванням берилію  $\alpha$ -частинками, встановив їх природу і назвав нейтронами.

*Нейтрон - це незаряджена частинка з масою, майже рівною масі протона (тобто також приблизно дорівнює атомній одиниці маси).* На основі цих наукових досягнень Іваненко і Гейзенберг (незалежно один від одного) запропонували протонно-нейтронну теорію ядра, згідно з якою

ядра атомів складаються з протонів та нейтронів. Протони та нейтрони називаються *нуклонами*. Ядро атома кисню складається з 16 нуклонів, із яких 8 (порядковий номер кисню) – протони і 8 – нейтрони. Загальну кількість нуклонів в ядрі пишуть зліва зверху від позначення елемента, а число протонів (порядковий номер елемента) – зліва знизу, наприклад,  $\frac{16}{8}O$ . *Всі атоми одного елемента мають однакову*

*кількість протонів. Але, якщо вони мають різну кількість нейтронів, тоді вони називаються ізотопами.*

Наприклад, природний кисень складається із трьох ізотопів –  ${}^{16}_8O(99,76\%)$ ,  ${}^{17}_8O(0,04\%)$ ,  ${}^{18}_8O(0,20\%)$ . *Атоми різних елементів, які містять однакову кількість нуклонів, називаються ізобарами.* Наприклад,  ${}^{112}_{50}Cd$  і  ${}^{112}_{48}Sn$  – ізобари, оскільки їх атоми складаються з однакової кількості нуклонів.

Частинка	Маса, кг	Маса, а.о.м.	Заряд, Кл	Заряд, а.о.з.
Протон, (p)	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007277	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	+1
Електрон, (e)	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,0005486	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	0
Нейтрон, (n)	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008695	0	-1

**Планетарна модель атома Е. Резерфорда.** Ці відкриття цілком змінили раніше прийняті погляди щодо структури атома і привели Резерфорда (1911р.) до створення нової моделі атома – планетарної, яка потім стала основою теорії атома Бора.

Планетарна модель атома Е. Резерфорда розглядає атом, як складну систему, дуже подібну сонячній системі. В центрі атома міститься позитивно заряджене ядро, в якому сконцентрована практично вся маса атома. Електрони рухаються навколо ядра, як планети навколо Сонця. Електрони

утримуються на своїх орбітах завдяки рівновазі відцентрових і доцентрових сил.

Пізніше Резерфорд, використовуючи дослідні дані, розрахував заряди ядер, які виявились рівними порядковим номерам елементів в Таблиці Менделєєва. Після робіт Е. Резерфорда та його учнів **Періодичний закон Менделєєва** одержав більш ясний смисл і трохи інше формулювання:

*Властивості простих речовин, а також властивості і форми сполук, знаходяться в періодичній залежності від заряду ядра атомів елементів.*

**Модель атома водню Бора.** В 1913р. датський фізик Нільс Бор, виходячи з ідеї Планка про квантування енергії, на основі моделі атома Резерфорда створив свою теорію водневоподібного атома. Він пояснив причини стійкості атома, а також порядок випромінювання і поглинання енергії.

Модель атома Бора враховувала квантову теорію Ейнштейна - Планка. При обертанні електрона навколо позитивно зарядженого ядра відцентрова сила врівноважується кулонівськими силами притягання електрона до атома. Для електрона *дія* ( $nh$ ) дорівнює *моменту кількості руху* ( $mvr$ ), помноженому на  $2\pi$ :

$$nh = 2\pi mvr$$

Теорія Бора викладена у вигляді трьох постулатів, які прямо суперечили класичним уявленням і законам.

### ***Постулати Бора***

**1 постулат.** *Електрон може обертатись навколо ядра тільки за строго визначеними стаціонарними орбітами, які відповідають вимогам квантової теорії.*

Рух будь-якого тіла навколо центра визначається в класичній механіці моментом кількості руху  $mvr$ , де  $m$  – маса тіла, що рухається,  $r$  – радіус кола,  $v$  – швидкість руху об'єкта. Відповідно з вимогами квантової теорії, енергія цього об'єкта може мати тільки певні значення, тобто змінюватися стрибками. Бор вважав, що момент кількості руху електрона в



атомі водню може бути рівним тільки цілому числу квантів дії  $h/2\pi$ ,  $2 h/2\pi$ ,  $3 h/2\pi$  чи  $nh/2\pi$ , де ( $n$  – ціле число). Це співвідношення було здогадкою Бора, але пізніше воно було математично виведене французьким фізиком Де-Бройлем. Таким чином, математичним виразом першого постулату Бора є рівність :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

тобто кутовий момент кількості руху електрона не може змінюватися безперервно, а змінюється певними порціями (стрибками). Згідно з цим положенням, мінімальний радіус орбіти електрона, а отже і мінімальна потенційна (і повна) енергія електрона відповідає значенню  $n$ , рівному одиниці. Цей стан атома водню, який відповідає значенню  $n = 1$ , має назву нормального чи основного. Якщо електрон атома водню перебуває на будь-якій іншій орбіті ( $n = 2, 3, 4 \dots$ ), такий його стан має назву *збудженого*. Таке рівняння можна одержати за умовою рівності відцентрових та доцентрових сил, що діють у системі *ядро атома – електрон*. Відцентрова сила дорівнює  $mv^2/r$ , тоді як доцентрова сила визначає притягнення електрона до ядра і за законом Кулона дорівнює  $\frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$ , (де  $e_1$  – заряд електрона,  $e_2$  – заряд ядра). З урахуванням зарядів електрона та ядра в атомі водню можна написати :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r}$$

Вирішуючи систему рівнянь відносно  $v$  і  $r$ , знайдемо

$$r = \frac{h}{4\pi^2 me^2} \cdot n^2;$$

$$v = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n}.$$

Ці рівняння дають можливість розрахувати радіуси орбіт та швидкості електрона для будь-якого значення  $n$ . При  $n=1$  радіус першої орбіти атома водню – борівський радіус –

дорівнює  $0,53 \text{ \AA}$ . Швидкість руху електрона на цій орбіті становить  $2200 \text{ км/с}$ .

**2 постулат.** При обертанні електрона на стаціонарній орбіті електрон не випромінює і не поглинає енергії, тобто загальний запас енергії залишається незмінним.

**3 постулат.** Поглинання або випромінювання енергії відбувається тільки під час переходу електрона з однієї орбіти на іншу.

Число  $n$ , яке визначає розміри радіусів орбіт, швидкість руху електронів та їх енергію, було названо головним квантовим числом.

Важливий висновок, якого дійшов Бор: електрони рухаються за орбітами, радіуси яких відносяться між собою як квадрати цілих чисел:  $r_1 : r_2 : r_3 = 1^2 : 2^2 : 3^2$

Найбільш стійка орбіта має радіус  $0,529 \text{ \AA}$ . Якщо до атома водню, в якого електрон міститься на такій орбіті, підвести ззовні енергію, то електрон перейде на одну із більш віддалених орбіт. Якщо підвести енергію, що дорівнює максимальній енергії зв'язку електрона з ядром, то електрон вилетить за межі атома, і атом стане позитивно зарядженим іоном.

Енергія зв'язку електрона з ядром розраховується за формулою:

$$E_{зв.} = 13,54 / n^2.$$

Формула свідчить, що віддаляти електрон з другої орбіти в 4 рази легше, а з третьої – в 9 разів легше, ніж з першої.

Таким чином, Бор установив наявність в атомі стаціонарних дозволених орбіт, рухаючись за якими електрон (усупереч законам класичної електродинаміки) не випромінює енергію, однак може стрибком перейти на більш близьку до ядра, також дозволених орбіту, випромінюючи при цьому квант енергії  $\Delta E = h \cdot (\nu_2 - \nu_1)$ , що дорівнює різниці енергії атома в стаціонарних станах. Бор уперше визначив поняття

квантованих фізичних величин (квантові стрибки), розробив деякі правила квантування.

Теорія Бора дала змогу пояснити цілий ряд складних питань будови атомів і багатьох експериментальних фактів, що не змогла зробити класична фізика. Між іншим, Бор установив основні закони спектральних ліній і електронних оболонок атомів, пояснив особливості періодичної системи хімічних елементів, запропонував свій варіант зображення періодичної системи елементів і того ж року дав визначення оболонкової структурі атома, яка основана на класифікації електронних орбіт згідно з головним і орбітальним (азимутальним) квантовим числами. За створення планетарної квантової теорії будови атома Бор у 1922р. був нагороджений Нобелівською премією в галузі фізики.

Але постулати датського вченого не дали відповіді на питання, чому електрони не випромінюють енергії під час свого обертання навколо ядра атома з дуже великою швидкістю. Зомерфельд доповнив теорію Бора, розглядаючи орбіти не тільки кругові, але й еліптичні. Зокрема, він пояснив явище, яке має назву *ефекту Зеемана*: в магнітному полі спостерігається розщеплення спектральних ліній з утворенням груп ліній, рівновіддалених з одного і другого боків від первісної лінії. Зомерфельд пояснив тільки спектри найбільш легких атомів.

Однак теорія Бора – Зомерфельда з'єднувала класичні і квантові уявлення і, таким чином, була побудована на суперечностях. *Основні недоліки її в тому, що :*

1. *Теорія виявилася нездатною пояснити всі деталі спектральних характеристик атомів.*

2. *Вона не дає можливості кількісно розраховувати хімічний зв'язок навіть у такій простій молекулі, як молекула водню.*

Те, що не змогла пояснити теорія будови атома Бора, яка не поривала з уявленнями класичної фізики, зробила нова фізична дисципліна – квантова механіка.

## **Основи квантово-механічних уявлень про будову атомів**

**Квантово-механічна теорія Луї Де-Бройля.** В 1924р. французький фізик Де-Бройль запропонував поширити корпуску-лярно-квантову теорію світла для характеристики властивостей та поведінки електрона (у загальному випадку всякої елементарної частинки). Тобто він запропонував розглядати рух електрона (як і будь-якої іншої мікрочастинки) як хвильовий процес, але при цьому всяка мікрочастинка має свою масу спокою. Тобто електрон (будь-яка мікрочастинка) має подвійну природу ( дуалізм ) :

$$\lambda = h/mv,$$

де  $\lambda$  — довжина відповідної хвилі  $h$  — стала Планка,  $m$  і  $v$  - маса та швидкість руху електрона. Для того, щоб оцінити порядок довжини хвилі  $\lambda$ , пов'язаної з мікрочастинкою, що рухається, розрахуємо її для електрона ( маса його  $9,11 \cdot 10^{-28} \text{Г}$  ), що рухається зі швидкістю 2200 км/с чи  $2,2 \cdot 10^8 \text{см/с}$  :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{9,11 \cdot 10^{-28} \cdot 2,2 \cdot 10^8} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{см} = 3,3 \text{ \AA}.$$

Отже, кожній частинці з певним імпульсом відповідає хвильовий процес, який характеризується певною довжиною хвилі  $\lambda$ .

Електрон виявляє як корпускулярні (тобто подібні властиво-стям частинок), так і хвильові властивості (дифракція, інтерференція). Теорія Л.Де-Бройля підтверджується дифракцією електронів і нейтронів на кристалах. У 1927р. наявність хвильових властивостей у електрона експериментально довели дослідження К. Девісона і Л. Джермера, а також Дж. Томсона.

**Квантова механіка Е.Шредінгера.** В 1926р. австрійський фізик - теоретик Ервін Шредінгер (на той час професор Цюріхського університету), намагаючись надати теорії Л. Де-Бройля більш точного математичного вигляду (і одночасно з тим логічно більш завершеного), вивів своє

знамените рівняння, яке є основою і початком сучасної квантової механіки, що призвела до новітньої теорії будови атома. Шредінгер застосував рівняння хвильового руху для характеристики руху електрона в атомах. При цьому енергія електрона залежить тільки від деякої хвильової функції  $\psi$ , що характеризує рух електрона. В узагальненій формі рівняння Шредінгера має такий вигляд :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

де  $U$  - потенціальна енергія електрона;

$E$  - повна енергія електрона;

$m$  - маса електрона;

$\psi$  - хвильова функція, яка характеризує рух електрона.

Не вивчаючи математичного змісту рівняння Шредінгера, розглянемо лише деякі його особливості .

Перша особливість. Рівняння Шредінгера має рішення лише при деяких певних значеннях енергії електрона і не має рішення в проміжних областях. Дискретний квантовий характер поведінки електрона виходить із рішення рівняння Шредінгера, в якому використовуються хвильові характеристики руху електрона.

Друга особливість. Рішення рівняння показує ймовірність знаходження електрона в тій чи іншій точці простору навколо ядра і ніяким чином не пов'язує цю ймовірність з траєкторією руху електрона.

Третя особливість. Вона полягає в складності його рішення для багатоелектронних систем. Рівняння Шредінгера має точне рішення лише для атома водню та для одноелектронних атомів, наприклад  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  і т. п.

Сама хвильова функція має обмежений зміст, але  $\psi^2$  є мірою ймовірності знаходження електрона в деякому об'ємі на відстані  $r$  від ядра. Найбільш важливе значення має функція  $4\pi r\psi^2$ , оскільки вона визначає ймовірність знаходження електрона в деякому шарі з поверхнею  $4\pi r^2$  на відстані  $r$  від

ядра. Максимум цієї функції для електрона з найменшою енергією перебуває на відстані від ядра, яка співпадає з борівським радіусом. Таким чином, замість борівських орбіт, які нагадують орбіти планет, *квантова механіка вводить поняття простору, в якому електрон перебуває більшу частину часу. Цей простір одержав назву орбіталі.* Орбіталь, яка характеризується величиною  $\psi^2$ , є також і мірою ймовірності знаходження електрона в даному об'ємі. Крім того, електрон розглядається в просторі орбіталі у вигляді електронної хмарки, тому величина  $\psi^2$  є також і мірою електронної густини в даному об'ємі. В такому розумінні *під електронною орбіталлю треба розуміти простір, що включає 90 % електронної хмарки.*

Із рішення рівняння Шредінгера можна зробити висновок, що в електронному рівні може бути тільки одна s-орбіталь, три p-орбіталей, п'ять d - орбіталей та сім f - орбіталей. Осі трьох p-орбіталей розміщені під кутом одна до іншої.

***Принцип невизначеності Гейзенберга.*** Дуже важливою складовою частиною квантової механіки є сформульований в 1927 р. Вернером Гейзенбергом *принцип невизначеності*, який обмежує застосування понять класичної фізики до мікрооб'єктів та становить основу квантово - механічної теорії хімічного зв'язку .

*Неможливо одночасно і правильно визначити швидкість та місце знаходження електрона в просторі. Математично знайдено співвідношення невизначеності:*

$$\Delta\tau \Delta v \geq h/m ,$$

де  $\Delta v$  – найменший об'єм, в якому може перебувати електрон;

$\Delta\tau$  – зміна швидкості.

Чим менша різниця між граничними значеннями можливих швидкостей електрона, тим більш невизначені його траєкторія та положення у просторі.

Звідси випливає: «дозволені» орбіти Бора треба розуміти не як траєкторію руху електрона, а як статистичні характеристики електронної густини.

Хвильова природа електрона виявляється в його енергії та характері руху. Завдяки хвильовим властивостям рух електрона відбувається у всьому просторі, що його займає атом, складаючи при цьому так звану електронну хмарку, яка має різну густину в об'ємі. *Області найбільшої густини, де найбільш імовірно знаходження електрона в просторі атома, називається орбіталями електрона.*

Хвильові властивості електрона підкоряються законам квантової механіки. Це виявляється в тому, що енергія електрона має цілочислові значення і може змінюватися лише цілими, точно визначеними порціями – квантами енергії.

Квантовою цілочисловою є також форма хмарки - орбіталі та її просторове положення. Ці показники характеризують квантовий стан електрона.

Таким чином атомна орбіталь – це хвильова функція електрона в атомі. (Термін *орбіталь* співзвучний з терміном *орбіта*, але зміст їх різний. Орбіта – це траєкторія руху, тоді як орбіталь – хвильова функція). Знаючи атомну орбіталь, можна розрахувати електронну густину у будь-якій точці атома.

### ***Квантовий стан електронів в атомі***

Квантовий стан електрона в атомі характеризується чотирма квантовими числами:  $n$  – головним;  $l$  – орбітальним (побічним чи азимутальним);  $m_l$  – магнітним;  $m_s$  – спіновим.

*Головне квантове число  $n$  визначає рівень енергії електрона, міцність (енергію) його зв'язку з ядром.* Енергетичний рівень електрона інакше називається терміном *шар*. Головне квантове число  $n$  показує на віддаленість електронного шару від ядра. Головне квантове число  $n$  набуває значень натурального ряду чисел, кожному з яких надають позначення великих латинських літер відповідно до значення  $n$ :

n	1	2	3	4	5	6	7
Позначення шару	K	L	M	N	O	P	Q

Чим більше значення  $n$ , тим більший рівень енергії електрона і тим менша міцність його зв'язку з ядром. Перехід електрона з одного стану в інший, наприклад із  $n_1$  в  $n_2$  або  $n_3$  відбувається з поглинанням певної порції /кванта/ енергії. При цьому електрон переходить у збуджений стан, і при зворотному поверненні до нормального стану енергія виділяється у вигляді електромагнітного випромінювання певної довжини хвилі. При поглинанні достатньої кількості енергії для переходу до стану  $n = \infty$  досягається повний відрив електрона від ядра, і нейтральний атом перетворюється в позитивно заряджений іон.

*Енергія, що необхідна для відриву електрона, називається енергією іонізації.* Для атома водню вона дорівнює 13,6 еВ. = 1310 кДж/моль-атомів = 312 ккал/моль-атомів.

У всякому атомі в одному і тому ж стані, що визначається головним квантовим числом  $n$ , може міститись певне число електронів. Максимальне число електронів визначається за формулою  $Z = 2n^2$ .

*Електрони, які перебувають в однаковому енергетичному стані, становлять квантовий шар, і їх стан називається квантовим рівнем.* Окремим квантовим рівням присвоюють певні позначення, як це показано в Таблиці 1.

В атомах електрони розташовуються на різних квантових рівнях послідовно, починаючи з  $n = 1, 2, 3 \dots$

*Число квантових шарів, на яких розміщуються електрони в атомі даного елемента, відповідає номеру періоду в таблиці Менделєєва.*



Таблиця 1.1. Максимальна кількість електронів на енергетичних рівнях

Головне квантове число $n$	1	2	3	4	5	6	7	...	$n$
Позначення шару	K	L	M	N	O	P	Q	...	
$Z_{(max)} = 2n^2$	2	8	18	32	50	72	96	...	$2n^2$

Приклад 1. Описати розташування електронів за квантовими рівнями у сірки.

Рішення. В атомі сірки ( $Z = 16$ ), розташованій в III періоді, електрони містяться на трьох квантових рівнях:  $n - 2e$ ;  $n - 8e$ ;  $n - 6e$ . Всього 16 електронів.

Приклад 2. Охарактеризувати склад та будову електронної оболонки атома свинцю, розташованого в VI періоді четвертої групи періодичної системи.

Рішення. Атом свинцю ( $Z = 82$ ;  $A = 208$ ) складається з ядра, що містить 82 протони ( $p$ ) та 126 нейтронів ( $n$ ). Його 82 електрони ( $e$ ) розташовані на шести квантових рівнях: на **K** – 2  $e$ ; **L** – 8  $e$ ; **M** – 18  $e$ ; **N** – 32  $e$ ; **O** – 18  $e$ ; **P** – 4  $e$ .

*Орбітальне (побічне) квантове число  $l$  визначає форму електронної хмарки – орбіталі.*

Для електронів даного рівня у багатоелектронних атомах число  $l$  визначає також деяку відмінність рівнів енергії та міцності зв'язку електрона з ядром.

Кожному квантовому рівню  $n$  відповідає  $n$  підрівнів, кожний з яких характеризується побічним квантовим числом  $l$ , яке набуває значень послідовного ряду  $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$  і позначається літерами латинського алфавіту, згідно з такою схемою:

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

$$s, p, d, f$$

$$Z_{(max)} = 2, 6, 10, 14, \dots, 2(2l + 1)$$

Максимальне число електронів на кожному підрівні визначається за формулою:  $Z_{(max)} = 2(2l + 1)$ .

Залежно від того, на якому підрівні містяться електрони, вони поділяються на такі типи:  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -електрони.

В кожному квантовому шарі  $s$ -електрони мають найменшу енергію, найбільшу міцність зв'язку з ядром і їх орбіталями, мають кулясту (сферичну) форму, як показано на рис. 2 - 1а. У  $p$ -електронів зв'язок з ядром слабкіший, і їх орбіталі мають форму об'ємної вісімки або гантелі (2 - 1б). У  $d$ - і  $f$ -електронів зв'язок з ядром ще слабкіший та змінена форма орбіталей (2 - 1в).

Загальне число типів електронів та їх кількість, характерні для кожного квантового рівня, показані в табл. 2 - 1. Перехід електронів з одного підрівня на інший даного квантового шару в напрямку від  $s \rightarrow p \rightarrow d \rightarrow f \dots$  відбувається з поглинанням енергії, а при зворотному переході – з виділення енергії.

*Магнітне квантове число  $m_l$  характеризує просторову орієнтацію орбіталей даного підрівня відносно зовнішнього електромагнітного поля атома. Орбіталі одного і того ж магнітного числа мають однакову енергію і міцність зв'язку з ядром атома.*

Кожному підрівню відповідає  $(2l + 1)$  значень  $m_l$  і відповідно таке ж число орбіталей, які відрізняються просторовою конфігурацією. Так, для  $s$ -підрівня кількість значень  $m_l$  дорівнює одиниці – єдина куляста орбіталь має одну просторову конфігурацію. Для  $p$ -підрівня кількість значень  $m_l = 3$  – три  $p$ -орбіталі, що мають форму гантелі, розміщуються у просторі за направленням координат  $P_x$ ,  $P_y$  та  $P_z$ .

*Спінове квантове число  $m_s$  обумовлене обертовим рухом електрона навколо власної осі і утворенням ним магнітним полем - спіном електрона. Число  $m_s$  може мати тільки два значення, які відповідають двом взаємно протилежним напрямкам магнітного поля електрона. Якщо два електрони мають однакові за спрямованістю спіни (паралельні спіни), то вони будуть взаємно відштовхуватись. Навпаки, при*

наближенні двох електронів з протилежними (антипаралельними) спінами відбувається їх взаємодія і утворюється спарена система. Вона буде достатньо міцною тому, що при спаруванні відбувається виділення деякої кількості енергії.

Тому значенню магнітного квантового числа  $m_l$  кожного підрівня відповідає орбіталь, загальна для двох електронів з антипаралельними спінами.

Схематично таку орбіталь називають коміркою і позначають клітинкою, в якій електрони позначають протилежно спрямованими стрілками  $\uparrow\downarrow$ . Електрони, що займають одну орбіталь, називають спарованими, або неподіленою парою електронів.

Узагальнюючи все сказане вище, доходимо висновку, що стан електрона в атомі описується набором чотирьох квантових чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$  ( $s$ ), які також визначають максимальну кількість

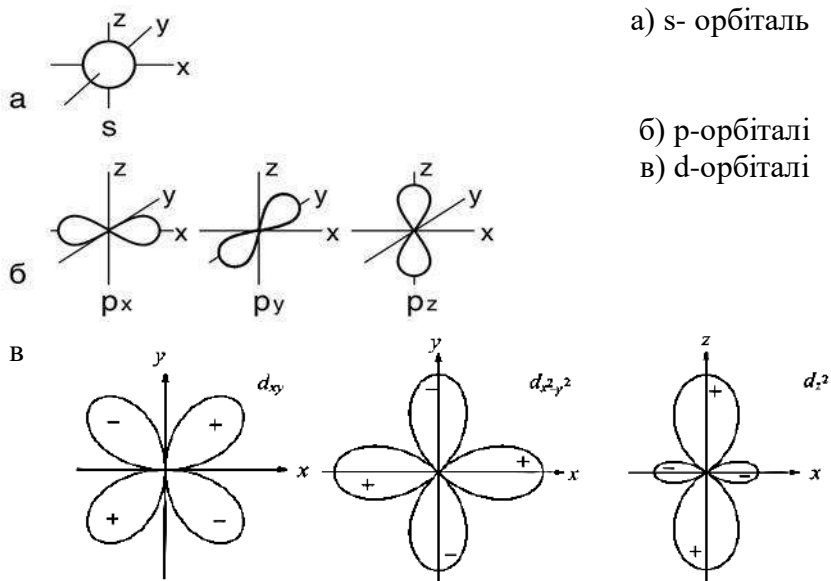


Рис. 1.1. Форми та просторова орієнтація електронних орбіталей

Узагальнюючи все сказане вище, доходимо висновку, що стан електрона в атомі описується набором чотирьох квантових чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$  ( $s$ ), які також визначають максимальну кількість електронів в кожному квантовому рівні, підрівні, комірці, як показано в Таблиці 1.2.

Таблиця 1.2. Розподіл електронів на рівнях та підрівнях

Квантовий рівень	n	K=1	L= 2			M = 3			N = 4			
Підрівні		1 s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	
Число орбіталей (комірок)	$m_l$	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7	
Максимальне число електронів в підрівні	$Z_l$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	
Максимальне число електронів у квантовому шарі	$Z_n$	2	8			18			32			
Запис розподілу Електронів за рівнями та підрівнями		$1 s^2$	$2s^2 p^6$		$3s^2 p^6 d^{10}$			$4s^2 p^6 d^{10} f^{14}$				

### ***Розташування електронів в атомі. Електронні формули елементів і Періодичний закон Д.І. Менделєєва***

В 1925р. швейцарський фізик — теоретик Паулі сформулював важливий принцип.

***Принцип Паулі:*** в атомі не існує двох електронів, у яких всі чотири квантові числа були б однакові.

Енергетичний стан електронів, який характеризується однаковими значеннями трьох квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , прийнято називати енергетичними комірками або електронними орбіталями; згідно з принципом Паулі, в

енергетичній комірці може міститись один електрон або два з протилежними спінами.

*Максимальне число електронів на підрівні згідно з принципом Паулі дорівнює  $2(2l + 1)$ .*

Число енергетичних комірок на енергетичному рівні дорівнює квадрату головного квантового числа  $n^2$ , а максимальна кількість електронів на енергетичному рівні –  $2n^2$ . Електронні формули атомів характеризують розподіл електронів за енергетичними рівнями і підрівнями за допомогою квантових чисел.

При написанні електронних формул атомів керуються принципом Паулі, а також принципом мінімуму енергії та правилом Гунда.

**Правило Гунда:** в межах підрівня електрони заповнюють максимальну кількість орбіталей з урахуванням того, щоб сумарне спінове число було максимальним.

Найважливіший закон природи – **принцип мінімуму енергії:** будь-яка стійка система намагається прийняти такий стан, в якому сумарна енергія її була б мінімальною.

Цей принцип працює і при заповненні електронами атомних орбіталей. У відповідності з принципом мінімуму енергії послідовність заповнення електронних рівнів та підрівнів має чітко визначений порядок. Перед усім заповнюються електронами атомні орбіталі з найменшою енергією.

Цей порядок формулюється у вигляді **правила Клечковського:**

заповнення орбіталей відбувається у вигляді збільшення суми головного та орбітального квантових чисел :

$$(n+l) = 1, 2, 3, \dots$$

Для кожного значення суми  $(n+l)$  заповнення орбіталей відбувається від більших  $l$  та менших  $n$  до менших  $l$  та більших  $n$ :  $l \leq (n - 1)$ .

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s  
5f 6d

1+0 2+0 2+1 3+0 3+1 4+0 3+2 4+1 5+0 4+2 5+1 6+0 4+3  
5+2 6+1 7+0 5+3 6+2

### ***Електронні формули та схеми атомів***

*Картина розподілу електронів за енергетичними рівнями та підрівнями в атомі називають його електронною конфігурацією.*

Дотримуючись принципу Паулі і принципу найменшої енергії, тобто додержуючись послідовності заповнення енергетичних рівнів та підрівнів, можна скласти електронні формули атомів елементів. У них цифра перед літерою відповідає значенню головного квантового числа і позначає номер шару (енергетичного рівня), літера – підрівень, верхній індекс – число електронів у даному підрівні. Крім електронних формул, електронну структуру атомів можна зобразити графічно. Кількість комірок у підрівні позначають відповідною кількістю кліток. Отже *s*-підрівень позначають однією кліткою, *p*-підрівень – трьома, *d*-підрівень – п'ятьма і т.д. Електрони з певним спіном зображують у вигляді стрілок, які напрямлені певним чином, причому в енергетичній комірці не може міститися більш двох електронів. Для написання електронних формул і графічного зображення електронної структури атомів треба пам'ятати такі правила:

- Електрон завжди розташовується на тому підрівні, який характеризується найменшою енергією. Найнижчому рівню енергії відповідає *1s*-підрівень; *2s*-підрівень відповідає наступному, більш високому рівню енергії. Далі йдуть три підрівні з рівною енергією - *2p*-підрівні.

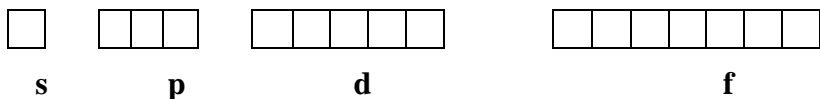
- У підрівнях, де є кілька енергетичних комірок, спочатку всі комірки заповнюються самотніми електронами з однаковими спінами, а потім електронами з протилежними спінами (за правилом Гунда).

- Розподіл електронів на оболонках здійснюється у відповідності з принципом Паулі. Тому в одній комірці може міститися лише один електрон чи два з протилежними спінами.

• Коли електрон має найменший запас енергії, стан його вважають *нормальним*.

• На кожній наступній оболонці електрони перебувають на більш високому рівні енергії, ніж на попередній. Якщо атому ззовні надати енергію, то електрон з підрівня з низьким запасом енергії може стрибнути на підрівень з більш високим рівнем енергії у межах одного й того ж енергетичного рівня. Запас енергії збільшується, але зв'язок електрона з ядром послаблюється. Такий стан атома називають *збудженим*.

### *Схема розподілу комірок для деяких підрівнів:*



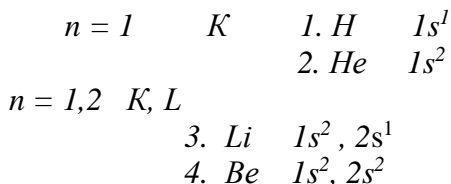
Приклад 3. Показати розподіл електронів за рівнями і підрівнями в атома сірки.

Рішення: використовуючи приклад 1, отримуємо  
 ${}_{16}\text{S} - 1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 p^6$

Приклад 4. Те саме показати для атома свинцю із прикладу 2.

Рішення:  ${}_{82}\text{Pb} - 1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 p^6 d^{10}, 4s^2 p^6 d^{10} f^{14}, 5s^2 p^6 d^{10}, 6s^2 p^2$ .

Розглянемо схеми електронної будови 1-го, 2-го і 3-го періодів системи елементів Д.І. Менделєєва, зображуючи структурні формули електронних оболонок за допомогою енергетичних комірок.



5. B  $1s^2, 2s^2 p^1$
6. C  $1s^2, 2s^2 p^2$
7. N  $1s^2, 2s^2 p^3$
8. O  $1s^2, 2s^2 p^4$
9. F  $1s^2, 2s^2 p^5$
10. Ne  $1s^2, 2s^2 p^6$
11. Na  $1s^2, 2s^2 p^6, 3s^1$
12. Mg  $1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2$
13. Al  $1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 p^1$
14. Si  $1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 p^2$
15. P  $1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 p^3$
16. S  $1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 p^4$
17. Cl  $1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 p^5$
18. Ar  $1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 p^6$

Аналіз послідовності забудови електронних оболонок атомів елементів відповідно з їх положенням у таблиці Д.І. Менделєєва приводить до висновку, що електронна будова зовнішнього шару атомів, які входять в одну і ту ж саму підгрупу, має однакою конфігурацію (наприклад, усі лужні метали мають конфігурацію  $s^1$ ). Це і обумовлює наявність у елементів однієї групи дуже схожих властивостей.

Стає зрозумілим **Періодичний закон Д.І. Менделєєва (1869р.)**:

*«Властивості простих тіл, а також властивості і форми сполук елементів знаходяться у періодичній залежності від величини атомної ваги елемента».*

Сучасне формулювання Періодичного закону враховує досягнення у визначенні будови ядра і квантово—механічної поведінки електронів зовнішніх шарів:

*«Властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук знаходяться у періодичній залежності від величини зарядів їх атомів».*



При заповненні електронних підрівнів атомів 4-го періоду спочатку заповнюється підрівень 4s, а потім починає заповнюватися підрівень 3d.

У періодах атомні та іонні радіуси зменшуються, особливо це виявляється в елементів малих періодів, у яких заповнюється зовнішня оболонка. У великих періодах у межах родин d— і f—елементів спостерігається більш повільне зменшення радіусів, пов'язане із заповненням передзовнішньої оболонки атомів. Це явище називається d— і f—стисненням. Воно має важливе значення для елементів в підгрупах В (так званих, побічних підгруп) усіх груп елементів, і визначають їх хімічні властивості.

### 1.2.2. Елементи вчення про хімічний зв'язок

#### *Просторове розташування хімічних зв'язків*

Електронна конфігурація атомів визначає передусім характер та властивості хімічних зв'язків, які утворюються між атомами, що зближуються.

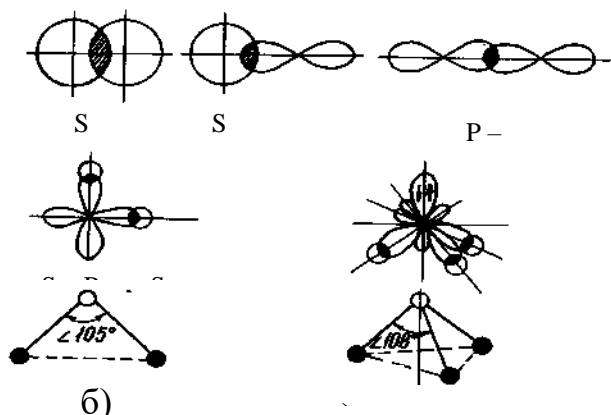


Рис. 1.2. Спрямованість зв'язків та форма молекул: двохатомні молекули А-А, А-В; б) молекули типу АВ<sub>2</sub>; в) молекули типу АВ<sub>3</sub>

Якщо атоми А і В при утворенні зв'язку віддають лише один s— або р— електрон, то утворюються ординарні (прості) зв'язки типу  $s_A — s_B$ ;  $s_A — p_B$ ;  $p_A — p_B$  ( $\sigma$ — зв'язки). Таке відбувається в двохатомних молекулах лінійного типу у елементів I—А та VII—А.

За наявності у атомів двох або трьох неспарених р— електронів (елементи VI—А та V—А підгруп), валентні зв'язки спрямовані під певним кутом, і атоми в молекулах набувають просторового розміщення: для молекул типу  $AB_2$  або  $AB_3$  – форму трикутника або трикутної піраміди. До них належать молекули  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $OF_2$  та інші.

### ***Електронегативність атомів та типи хімічного зв'язку. Теорії хімічного зв'язку***

Електронна теорія будови атома дала ключ для розуміння природи хімічного зв'язку. Вона дозволила вивчити характер сил, які зв'язують атоми в молекули, впливають на властивості молекул, на їх структуру, міцність та здатність до хімічних реакцій.

Під хімічним зв'язком розуміють сили хімічної взаємодії частинок, головним чином атомів або іонів, які приводять до утворення стабільної молекули.

Для нас важливо звернути увагу на одну обставину: хімічний зв'язок виникає як результат взаємодії валентних електронів тих атомів, які цей зв'язок утворюють; при цьому змінюються зовнішні електронні хмарки, відбувається передача електронів, тобто всі ці явища мають електронний характер.

Для оцінки здатності атомів до зміни зовнішньої електронної оболонки та для передачі електронів вводяться такі характеристики: *потенціал іонізації, спорідненість атомів до електрона та електро-негативність.*

*Потенціал іонізації (I)* – робота, необхідна для віддалення електрона від атома на нескінченну відстань, вона вимірюється енергією (в eV) відриву електрона від атома і перетворення його в позитивний іон. Чим менше I, тим легше атом віддає електрон.

Таблиця 1.3. Значення потенціалів іонізації елементів другого періоду

Елемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I, eV	5,39	9,32	8,30	11,26	14,54	13,61	17,42	21,56

Значення I збільшується в межах періоду при переході від елементів першої групи до восьмої та зменшується в межах кожної групи із збільшенням номера періоду.

Таблиця 1.4. Значення потенціалів іонізації елементів першої групи.

Елемент	Li	Na	K	Rb	Cs
I, eV	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89

*Спорідненість до електрона E* – це кількість енергії, яка виділяється при приєднанні електрона до нейтрального (газоподібного) атома з утворенням негативно зарядженого іона. Вона визначається в електрон-вольтах ( $1\text{eV}=1,6021\cdot 10^{-19}$  Дж), яка виділяється при приєднанні електрона. Для більшості нейтральних атомів і всіх позитивно заряджених іонів приєднання електрона супроводжується виділенням енергії.

Таблиця 1.5. Спорідненість до електрона деяких елементів (eV).

Елемент	H→H <sup>-</sup>	F→F <sup>-</sup>	Cl→Cl <sup>-</sup>	Br→Br <sup>-</sup>	I→I <sup>-</sup>	O→O <sup>-</sup>	N→N <sup>-</sup>	C→C <sup>-</sup>	B→B <sup>-</sup>
E, eV	0,75	3,63	3,82	3,54	3,24	2,33	0,69	2,08	0,3

*Електронегативність*  $EN(X)$  є мірою здатності атомів приймати або віддавати електрони, тобто  $EN$  показує, з якою силою атом утримує спільну електронну пару в молекулі. Мірою електронегативності є або сума (відповідно з Малікеном) або (відповідно з Полінгом) напівсума потенціалу іонізації та спорідненості з електроном:

$$EN = \frac{I + E}{2} = X.$$

При утворенні хімічного зв'язку атом з більшою електронегативністю притягує до себе електрони, а з меншою – їх віддає. Наприклад, при утворенні  $LiF$  електрон від  $Li$  переходить до  $F$ , оскільки  $EN_{Li} \approx 1$ , а  $EN_F \approx 4$ .

Відносна електронегативність відповідає Періодичному закону: в кожному періоді вона звичайно зростає із збільшенням порядкового номеру елемента, а в кожній підгрупі зменшується. Фтор найбільш електронегативний елемент, тоді як цезій – найбільш позитивний. Неметали характеризуються великою електронегативністю, а метали невеликою ( $\approx 2,0$  і меншою). За хімічної взаємодії електрони зміщуються до атома з найбільшою електронегативністю.

Таблиця 1.6. Електронегативність деяких елементів за Полінгом

<b>H</b> 2,2						
<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,6	<b>B</b> 1,8	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,0	<b>O</b> 3,4	<b>F</b> 4,0
<b>Na</b> 0,93	<b>Mg</b> 1,3	<b>Al</b> 1,6	<b>Si</b> 1,9	<b>P</b> 2,2	<b>S</b> 2,6	<b>Cl</b> 3,2
<b>K</b> 0,82	<b>Ca</b> 1,0	<b>Ga</b> 1,8	<b>Ge</b> 2,0	<b>As</b> 2,2	<b>Se</b> 2,6	<b>Br</b> 3,0
<b>Rb</b> 0,82	<b>Sr</b> 0,9	<b>In</b> 1,8	<b>Sn</b> 1,8	<b>Sb</b> 2,0	<b>Te</b> 2,1	<b>I</b> 2,7
<b>Cs</b> 0,79	<b>Ba</b> 0,9	<b>Tl</b> 2,0	<b>Pb</b> 2,3	<b>Bi</b> 2,0	<b>Po</b> 1,76	<b>At</b> 1,96

Електронегативність тим більша, чим більший заряд ядра і чим менший радіус атома. Величина електронегативності елементів безпосередньо відбивається на характері зв'язку, який він утворює з атомами інших елементів, на властивостях речовин. Зокрема, електронегативність визначає полярність ковалентного зв'язку, знак ступеня окислення.

За Полінгом існують три випадки співвідношення електронегативності атомів, які утворюють хімічний зв'язок:

1. Електронегативність атомів, що утворюють молекулу, – однакові або близькі за величинами ( $X_A = X_B$ ). У такому випадку виникає неполярний ковалентний зв'язок ( $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$  ...).

2. Електронегативність одного атома більша ( $X_A > X_B$ ). У такому випадку виникає полярний ковалентний зв'язок ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2O$ ).

3. Електронегативність одного атома значно більша, ніж іншого ( $X_A \gg X_B$ ). У цьому випадку хімічний зв'язок називається іонним ( $NaCl$ ,  $KI$ ,  $LiBr$ ).

Таким чином, не існує різкої межі між іонним та ковалентним типом зв'язку. Різниця між ними обумовлена лише кількісною різницею електронегативностей.

Однак, тип зв'язку суттєво важливий для правильного розуміння властивостей речовин.

### ***Основні типи хімічного зв'язку та їх найважливіші характеристики***

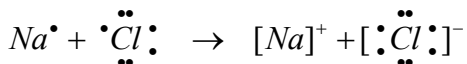
Згадаємо основні типи хімічного зв'язку та їх найважливіші характеристики.

1. *Іонний зв'язок* зустрічається переважно у солей в криста-лічному стані. Він утворюється в тому випадку, коли загальна електронна пара повністю переходить на зовнішню електронну оболонку одного із атомів, повністю втрачаючи зв'язок з ядром іншого атома. Такий перехід супроводжується утворенням заряджених іонів /катіонів та аніонів. Металічні

елементи, які стоять на початку періоду *Періодичної системи*, порівняно легко віддають свої валентні електро-ни і утворюють позитивно заряджені іони (катіони). Неметалічні елементи, які стоять у кінці періодів, легко приймають електрони і утворюють негативно заряджені іони (аніони).

*Процес перетворення нейтральних атомів в електрично заряджені іони, називається іонізацією.* Іони здебільшого виключаючи елементи побічних підгруп, мають стійку електронну конфігурацію благородних газів.

Утворення іонів на прикладі NaCl (електрони зовнішніх шарів позначені крапками):



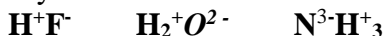
Сам іонний зв'язок часто називають електровалентним, а сили, які визначають його, є кулонівськими силами взаємодії.

2. *Ковалентний, або атомний зв'язок є найбільш поширеним.* При утворенні ковалентного зв'язку загальна електронна пара зберігає зв'язок з обома атомами, наближаючи їх один до одного і одночасно обертаючись на квантових рівнях цих атомів. Загальна електронна пара забезпечує міцний зв'язок між атомами. Залежно від здатності атомів притягувати спільну електронну пару розрізняють полярний та неполярний ковалентні зв'язки.

*Якщо загальна електронна пара міститься в однаковому користуванні атомів, то зв'язок називається ковалентним неполярним:* H — H чи H : H ; O = O чи O :: O ; F — F чи :F: F:

*Якщо загальна електронна пара наближена до атома з більшою електронегативністю, то такий зв'язок називається ковалентним полярним.* Чим більша різниця ЕН атомів, тим більшою буде полярність зв'язку, який поступово переходить в іонний. За такої поляризації атоми набирають електричний заряд, який, на відміну від електровалентності, називають ступенем окиснення. Ступінь окиснення характеризує той електричний заряд, який би мали атоми, коли б загальну

електронну пару повністю передати одному з них. Тобто ступеню окислення можна надати (умовно) електричний заряд — плюс або мінус



Число неспарених електронів можна знайти за допомогою принципу Паулі та правила Гунда.

*Ковалентний зв'язок характеризується не тільки полярністю, але також насиченістю, довжиною, енергією і направленістю.*

*Насиченість* – здатність атома утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків.

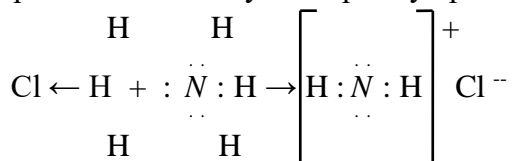
*Довжина зв'язку* визначається відстанню між ядрами атомів і обумовлює «ефективний» радіус атомів.

*Енергія зв'язку* – енергія, необхідна для розриву зв'язку між атомами, вона характеризує міцність зв'язку.

*Направленість зв'язку* визначається характером розташування електронних хмарок атомів, що утворюють зв'язок, у просторі, певною орієнтацією зв'язків у просторі. Направленістю валентних зв'язків визначається просторова структура молекули.

Полярність зв'язку пов'язана з асиметрією зарядів на лінії зв'язку.

3. Різновидністю ковалентного зв'язку є *координаційний або донорно-акцепторний зв'язок*. На його утворення зв'язуюча електронна пара передається тільки одним із атомів – *донором*. Донор усунює свою вільну пару електронів з іншим атомом – *акцептором*, який надає для цієї пари електронів свою вільну електронну орбіталь:



*Сполуки, які утворені координаційними зв'язками, називаються комплексними сполуками.*

Акцептор – центральний атом молекули – називається *комплексоутворювачем*. Він координує навколо себе іони та полярні молекули донора, які називаються *лігандами*.

4. *Металевий зв'язок* виникає в металічних кристалах за рахунок вільних валентних електронів, які мають слабе притягання до ядер атомів та здатні переміщуватись з атомних орбіталей одного атома до атомних орбіталей іншого.

Ці «валентні» електрони являють собою т.зв. «електронний газ» і обумовлюють всі типові властивості металів.

### ***Теорії молекулярних орбіталей і валентних зв'язків***

Серед сучасних теорій хімічного зв'язку найбільше визнання одержали теорія МОЛКАО (молекулярні орбіталі як лінійні комбінації атомних орбіталей) і теорія валентних зв'язків.

*Теорія молекулярних орбіталей* передбачає, що для кожного електрона існує в молекулі хвильова функція (молекулярна орбіталь) з відповідною енергією. Молекулярна орбіталь – це хвильова функція електрона в молекулі або одноелектронна хвильова функція. Будь-яку молекулярну орбіталь можна розглядати, як об'єм простору в молекулі, де перебування електронів можна знайти з 90% вірогідністю, тобто це такий простір всередині молекули, де зосереджено 90% електронної щільності одного або двох електронів залежно від зайнятості цієї молекулярної орбіталі.

Молекулярні орбіталі заповнюються електронами за певними правилами, аналогічно атомним орбіталям. Кожну таку молекулярну орбіталь, яка ефективно побудована, уявляють у вигляді лінійної комбінації, тобто алгебраїчної суми, атомних орбіталей. Кожна МОЛКАО будується з участю всіх атомів молекули.

Утворення ковалентного зв'язку в молекулі водню пояснюється таким чином. Орбіталі двох атомів водню при достатньому наближенні один до одного і перекриванні



комбінуються в дві молекулярні орбіталі, усередині яких розташовані обидва ядра. Орбіталі двох атомів водню при достатньому наближенні один до одного і перекриванні комбінуються в дві молекулярні орбіталі, усередині яких розташовані обидва ядра.

Одна з цих молекулярних орбіталей (як більш вигідна за величиною енергії) стає повністю зайнятою двома електронами, тобто спільною електронною парою. Виникає ковалентний зв'язок ( $\sigma$ -зв'язок), обидві атомні орбіталі в результаті взаємодії перекриваються, комбінуються вздовж осі таким чином, що утворюються симетричні молекулярні орбіталі, в яких беруть участь s-атомні орбіталі обох атомів.

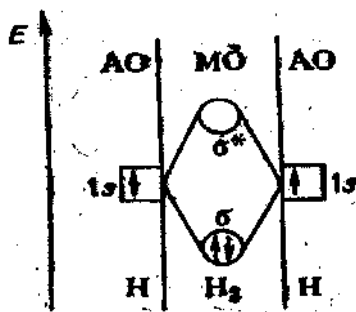


Рис. 1.3. Енергетична діаграма утворення ковалентного зв'язку ( $\sigma_{s-s}$ ) в молекулі водню.  $\sigma$  - зв'язувальна;  $\sigma^*$  - розпушувальна орбіталі

Дві молекулярні орбіталі (див. Рис. 1.3.), які утворюються при комбінуванні двох атомних орбіталей, розрізняються за величинами енергії. Більш вигідна за величиною енергії орбіталь має назву зв'язуючої ( $\sigma$ -МО) - саме завдяки цій орбіталі атоми зв'язуються в молекулу. Інша молекулярна орбіталь, що менш вигідна за величиною енергії, ніж вихідні атомні орбіталі, називається антизв'язуючою або розпушувальною орбіталлю ( $\sigma^*$ -МО). Імовірність перебування електронів у зв'язуючій МО дуже висока, а в антизв'язуючій –

навпаки низька. Тому електрони спочатку заповнюють зв'язувальну орбіталь, лише потім антизв'язуючі. Електрони на зв'язуючих орбіталях зміцнюють хімічний зв'язок, а на антизв'язуючих (розпушувальних) орбіталях – послаблюють (розпушують) його. Оскільки ця теорія передбачає, що всі електрони в молекулі перебувають на молекулярних орбіталях, то закономірний природний висновок, що властивості молекул визначаються властивостями їх молекулярних орбіталей.

*Теорія валентних зв'язків* пояснює утворення хімічного зв'язку в молекулі водню при наближенні двох атомів перекриттям їх *s*-орбіталей, що містять по одному електрону кожна. Це перекриття обумовлене взаємодією реагуючих атомів, які мають неспарені електрони з протилежними спінами. Утворення спільної електронної пари супроводжується виділенням енергії. В результаті перекриття електронних хмарок утворюються спільні електронні пари і зоною підвищеної електронної густини між атомами.

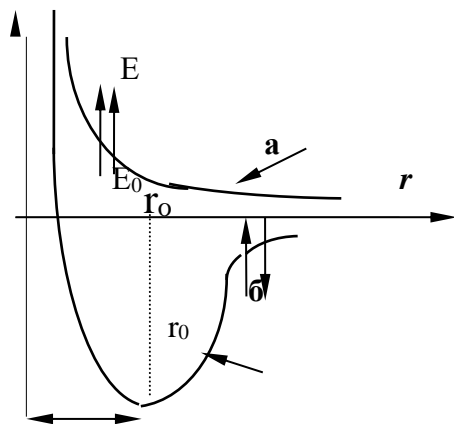


Рис. 1.4. Енергія системи, що складається з двох атомів водню: а – з однаковими за напрямом спінами; б – з протилежним напрямом спінів;  $E_0$  - енергія системи з двох незв'язаних атомів водню;  $r_0$  - міжядерна відстань у молекулі водню.

Цей процес призводить до зменшення потенціальної енергії, тобто до створення міцної системи (див. мал. 3-4). При подальшому наближенні атомів між позитивно зарядженими ядрами атомів починає діяти сила електростатичного

відштовхування, яка гальмує таке подальше наближення атомів один до одного. Виникає зв'язок певної довжини і міцності. Це відповідає ідеї Льюїса про те, що кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою однієї чи кількох спільних електронних пар.

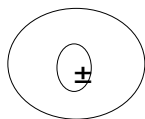
Теорія валентних зв'язків стверджує, що при виникненні ковалентного зв'язку реалізується стан з енергетичним мінімумом. Для розриву ковалентного зв'язку також потрібно затратити певну енергію (енергію зв'язку). Так, для розриву зв'язку в молекулі водню її необхідно близько 436 кДж/моль.

### ***Полярність молекул та дипольний момент***

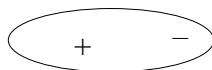
У молекулах, які утворюються за рахунок ковалентного зв'язку, заряджені частинки атомів (ядра та електрони), по-різному розміщуються у просторі. У випадку ковалентного неполярного зв'язку заряди в молекулі розташовані симетрично. При цьому центри симетрії позитивних та негативних зарядів співпадають, і молекула в цілому не буде мати електричної полярності. Таку молекулу називають неполярною.

*Якщо центри позитивних і негативних зарядів зміщені один відносно другого, то молекула називається полярною. Утворюється витягнутий диполь.*

Полярність молекули можна охарактеризувати довжиною диполю, тобто відстанню, на яку асиметрично розташовані заряди зміщені один відносно іншого.



*неполярна молекула*



*диполь*

Кількісною характеристикою полярності є величина дипольного моменту, яка дорівнює добутку довжини диполю на величину заряду електрона (елементарний заряд електрики):  $\mu = e \cdot l$ , де  $l$  – довжина диполя вимірюється в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ).

Заряд електрона  $e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ел.ст.од.} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ . Дипольний момент вимірюється в дебаях:  $1 \text{ D} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ ел.ст.од.}\cdot\text{см}$  (або в системі СІ,  $1 \text{ D} = 1 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ).

Полярність молекули не треба ототожнювати з полярністю зв'язків. Так, у молекулі CO, незважаючи на деяку полярність зв'язку C=O, дипольний момент дорівнює 0, оскільки вектори полярності в молекулі CO направлені в протилежні боки, рівні за величиною, тобто компенсують один одного.



Молекула води, незважаючи на те, що вона нагадує молекулу CO<sub>2</sub>, є полярною внаслідок того, що зв'язки Н–О розміщені під кутом

У молекул типу ABC, наприклад **NOCl**, рідко існує симетрія електронних зарядів, тому молекули такого типу належать до полярних.

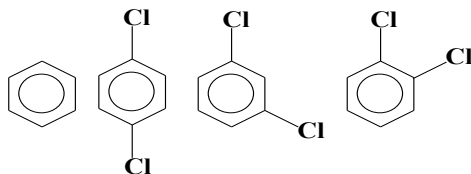
Таблиця 1.7. Дипольні молекули деяких молекул

Сполука	Формула	(D)	Сполука	Формула	(D)
Прості гази	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub>	0	Сірчистий газ	SO <sub>2</sub>	1,60
Фтористий водень	HF	1,92	Аміак	NH <sub>3</sub>	1,46
Хлористий водень	HCl	1,04	Метан	CH <sub>4</sub>	0
Бромистий водень	HBr	0,80	Чотири-хлористий вуглець	CCl <sub>4</sub>	0
Оксид вуглецю	CO	0,11	Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	1,02
Вуглекислий газ	CO <sub>2</sub>	0	Хлорбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1,55

У Таблиці 1.7 наведені дипольні моменти деяких молекул.

За наявності хоча б одного іонного зв'язку в молекулі всю молекулу відносять до іонного типу. Таким чином, величина дипольного моменту молекули залежить від полярності і довжини зв'язку та від кута спрямованості зв'язків.

Добре ілюструє вплив симетричності розміщення полярних зв'язків у молекулах на величину дипольного моменту співставлення дипольних моментів ізомерних молекул дихлорпохідних бензолу.



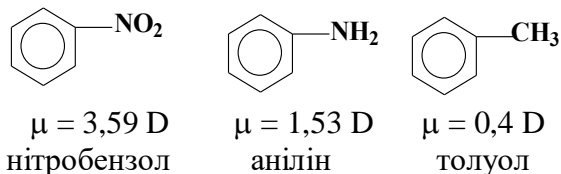
Бензол і дихлорбензоли

Дипольні моменти ( $\mu$ )

Кут між диполями С–Сl – в'язків

Бензол пара- мета- орто- (дихлорбензол)  $\mu = 0$   $\mu = 0$   
 $\mu = 1,56D$   $\mu = 2,27D$  –  $180^0$   $120^0$   $60^0$

На величину дипольного моменту впливає також природа замісника:



## ***Поляризація молекул. Види поляризації***

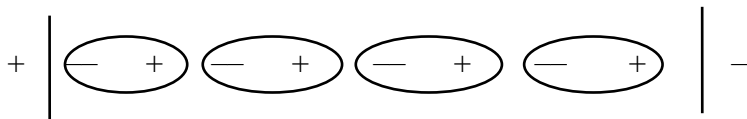
Під дією зовнішнього електронного поля дипольний момент може збільшуватись, а неполярні молекули стають полярними, тобто набувають певної величини дипольного моменту  $\mu \neq 0$ .

Таке явище прийнято називати *поляризацією*. Кількісною величиною поляризації, що виникає при цьому, є індуктивний дипольний момент, який буде залежати від природи самих молекул та температури. Для не дуже сильних полів ( $\mu_{\text{інд}}$ ) пропорційна напрузі поля  $E$ , тобто  $\mu = \alpha \cdot E$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт пропорційності, який називають поляризовністю; якщо молекули мають початковий дипольний момент, такі молекули будуть орієнтуватись у зовнішньому полі, що приведе до виникнення додаткової поляризації.

### ***Три види поляризації***

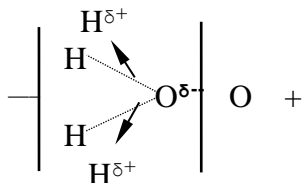
Залежно від характеру речовин і зовнішніх умов розрізняють три види поляризації.

1. *Орієнтаційна*, яка супроводжується правильним розміщенням позитивних та негативних полюсів відносно зовнішнього поля:

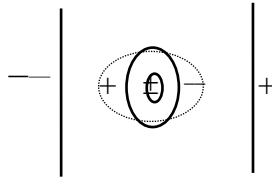


Орієнтаційна поляризація залежить від температури. З підвищенням температури вона зменшується.

2. *Атомна поляризація* виявляється в зміщенні атомів у молекулі під дією зовнішнього електричного поля:



3. *Електронна поляризація.* Під дією зовнішнього поля електрони в молекулі зміщуються відносно позитивно заряджених ядер.



Електронна та атомна поляризації супроводжуються порушенням первинної структури молекули. Тому ці види поляризації називають деформаційною поляризацією:

$$P_{(\text{деф})} = P_{(\text{ат})} + P_{(\text{ел})}$$

Всі види поляризації сумуються, тому загальна поляризація

$$P_{(\text{заг})} = P_{(\text{ор})} + P_{(\text{ат})} + P_{(\text{ел})}, \text{ або}$$

$$P_{(\text{заг})} = P_{(\text{ор})} + P_{(\text{деф})}.$$

Рівняння Дебая пов'язує молекулярну поляризацію, дипольний момент та загальну поляризованість:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N \cdot \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right),$$

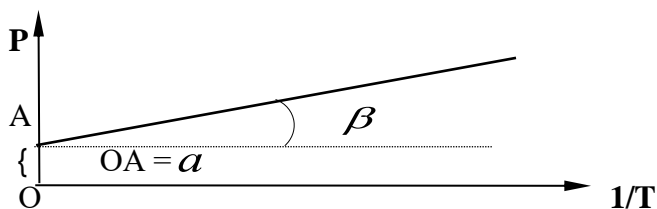
де  $M$  – молекулярна (молярна) маса речовини;  $\rho$  – густина;  $N$  – число Авогадро ( $N=6,0225 \cdot 10^{23}$ );  $k$  – константа Больцмана, віднесена до однієї молекули ( $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/град);  $\alpha$  – поляризованість молекули (чисельно дорівнює величині диполя, який ініціюється в молекулі електричним полем з напруженістю, що дорівнює одиниці).

Рівняння Дебая строго виконується лише для газів і приблизно – для розведених розчинів. Воно дає змогу визначити  $\alpha$  та  $\mu$  за відомими значеннями  $\epsilon$ ,  $M$  і  $\rho$ .

Для молекул з постійним дипольним моментом поляризація є лінійною функцією від  $1/T$ :

$$P = a + \frac{b}{T}, \text{ де } a = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \quad b = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3k}.$$

Поляризація молекул без постійного дипольного моменту викликає появу індукційного моменту, який не залежить від температури.



$a$  – визначає  $\alpha$  ;

$b$  – визначає  $\mu$  .

Таким чином, шляхом вимірювання поляризації для різних температур вимірюють дипольні моменти молекул. Це дає можливість розділити вплив сталих та індуктованих диполів на величину діелектричної проникності речовини, як правило, в пароподібному стані або у вигляді її розведеного розчину в неполярній речовині.

Існують різні методи вимірювання дипольних моментів.

При вивченні структури сполук велике значення мають закономірності в змінах дипольних моментів молекул, обумовлені наявністю певних взаємодій між атомами та зв'язками.

За ними можна зробити висновок про розподіл зарядів у різних частинах молекул, про тип хімічного зв'язку. Зараз дипольні моменти визначені майже для всіх речовин і широко використовуються в хімії поряд з іншими довідковими величинами.

### ***Молярна рефракція. Наукове і практичне значення рефрактометричного методу***

Світлові хвилі мають велику частоту коливань. В їх електромагнітному полі постійний диполь полярної молекули не встигає зорієнтуватися за час одного коливання ( $\tau = 1 \cdot 10^{-19}$  с.), а ядра атомів не встигають зміститися у бік від центру накопичення позитивних зарядів.



Тому в рівнянні  $P = P_{(ел)} + P_{(ат)} + P_{(ор)}$  два останні члени дорівнюють нулю, і молекулярна поляризація визначається індукційною (електронною) поляризацією:  $P = P_{(ел)}$ .

Ця величина є важливою молекулярною постійною, названою молярною рефракцією.

Згідно з рівнянням Клаузіуса-Моссоті:

$$P_{(ел)} \equiv R = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha = 2,54 \cdot 10^{24} \cdot \alpha$$

*Молярна рефракція  $R$  – величина, яка чисельно дорівнює електронній поляризації одного моля речовини (під дією світла).*

З електромагнітної теорії світла Максвела відомо, що для довжин хвиль, значно віддалених від області їх поглинання молекулами речовини, (при  $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$ ), справедливим буде рівняння  $n^2 = \varepsilon$ , де  $n$  – показник заломлення для певних довжин хвиль.

Тоді рівняння Клаузіуса-Моссоті перетворюється в рівняння:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = 2,54 \cdot 10^{24} \alpha$$

Саме це і є *рівняння Лоренца-Лорентца*. Молярна рефракція має розмірність об'єму ( $m^3$ ), а це означає, що *молярна рефракція виражає об'єм усіх молекул, що містяться в молі речовини, і характеризує поляризованість усіх електронів. Молярна рефракція практично не залежить від температури та агрегатного стану речовини*. На відміну від дипольного моменту, вона становить скалярну величину.

Молярні рефракції є адитивними величинами, тобто дорівнюють сумі рефракцій складових частин молекул (правило адитивності). Такими частинами можуть бути зв'язки або атоми (чи іони).

Справжній фізичний зміст мають рефракції зв'язків, оскільки поляризована хмарка належить зв'язку, а не окремим

атомам. Для гомеополярних сполук найчастіше використовують атомні рефракції, а для іонних сполук – іонні.

Адитивність рефракції широко використовується як простий і надійний спосіб перевірки правильності припущеної будови молекули:

$$R = \sum r_{at} + \sum r_{зв} + \sum r_{цикл}$$

Таблиця 1.8. Атомні рефракції та рефракції зв'язків

Атоми	$r_a, \text{см}^3$	Атом і зв'язок	$r_a, \text{см}^3$	Зв'язок	$r_a, \text{см}^3$
С		Н			
О (карбоніл.)	2,418	І	1,100		
О (гідрокс.)	2,212	СІ	2,418	С–С	1,286
О (ефірний)	1,525	F	5,967	С–Н	1,676
N (в аміаку)	1,643	S	0,997	С=С	4,17
N (в імідах)	2,48	Подвійний зв'язок	7,69	С–S	4,61
N (в нітрилах)	3,776	Потрійний зв'язок	1,733	С=O	3,49
N (у первинних амінах)	3,118	Ароматичний цикл	2,398	O–Н	1,66
	2,322		25,207		

Молярну /молекулярну/ рефракції використовують для визначення будови нових речовин, будови молекул.

*Метод визначення молярної рефракції на основі вимірювання показника заломлення називають рефрактометрією.* Рефрактометрія – класичний метод дослідження, вона ж – простий, експресний, фізико-хімічний метод дослідження.

### ***Міжмолекулярна взаємодія та водневий зв'язок***

Між насиченими і в цілому електронейтральними молекулами газів, рідин та твердих тіл одночасно діють *сили відштовхування та притягання.* Сили відштовхування в

твердих і рідких тілах визначають їх мале стиснення. Сили відштовхування виникають у результаті взаємодії заповнених електронних хмарок і залежить від їх будови; вони діють на невеликих відстанях. У загальному вигляді енергія відштовхування визначається співвідношенням:  $E=A \cdot r^n$ , де  $r$  – відстань між взаємодіючими частинками;  $n$  та  $A$  – емпіричні константи, причому дуже часто  $n=12$ . Звідси виходить, що взаємне відштовхування швидко зменшується зі збільшенням відстані.

Притягання приводить до конденсації молекул газів, утворення молекулярних кристалів, асоціації однотипних молекул, є причиною адсорбції і т.п. В газах і рідинах мірою їх взаємного притягання (або мірою внутрішнього тиску) вважається величина  $\frac{a}{V^2}$  із рівняння Ван-дер-Ваальса. Тому

сили притягання між молекулами називаються Ван-дер-ваальсівськими силами. Рівняння Ван-дер-Ваальса має такий вигляд:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT.$$

Сили Ван-дер-Ваальса виявляються на малих відстанях ( $3\text{-}5 \cdot 10^{-8}$  см) і швидко зменшуються із зростанням відстані. Величина їх енергії має порядок 0,40-0,42 кДж/моль, тобто вона значно менше енергії внутрішньомолекулярних сил.

Співвідношення для сил притягання можна, як і енергію відштовхування, звести до виразу типу

$$E_{\text{пр}} = -B \cdot r^{-m},$$

де  $m = 6$ , і  $B$  – константа, яка визначається природою взаємодіючих молекул. Тоді повну енергію міжмолекулярної взаємодії можна представити рівнянням

$$E = E_{\text{відшт}} + E_{\text{пр}} = A r^{-12} - B r^{-6},$$

що часто називають *(12÷6) потенціалом* або *потенціалом Ленард-Джонса*, в якому

$$E_{\text{прит}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{інд}} + E_{\text{дисп}}.$$

**Сили притягання.** Сили притягання теоретично вивчені краще, аніж сили відштовхування.

**1. Орієнтаційна взаємодія.** Орієнтаційна взаємодія спостерігається при зближенні полярних молекул, які намагаються орієнтуватися відносно одна одної протилежно зарядженими кінцями диполів.

В 1921р. У.Х. Кеєзом вивчив сили взаємодії між полярними молекулами (сили Кеєзома):

а) при низьких температурах

$$E_{op} = - \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3};$$

б) в широкому інтервалі температур

$$E_{op} = - \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{kT},$$

де  $\mu_1, \mu_2$  – дипольні моменти молекул;  $r$  – відстань між ядрами молекул;  $T$  – абсолютна температура;  $k$  – константа Больцмана. Таким чином, сили Кеєзома залежать від температури і є тим більші, чим більша полярність молекул та нижча температура.

**2. Індукційна взаємодія.** В 1920р. П. Дебай вивчив взаємодію, яка виникає при наближенні полярних та неполярних молекул. Сили, які при цьому виникають, одержали назву сил Дебая. Оскільки в такому випадку вони, як було встановлено, збуджували (індукували) виникнення дипольних моментів, цей тип взаємодії прийнято називати індукційним. У результаті виникнення індукційного дипольного моменту утворюється міжмолекулярний зв'язок між сталим диполем однієї молекули і наведеним диполем іншої. Енергія індукційної взаємодії визначається величиною  $\mu$  – дипольного моменту полярної молекули та  $\alpha$  – поляризованістю неполярної молекули:

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}.$$

*Індукційна взаємодія не залежить від температури.*

**3. Дисперсійна взаємодія.** В 1930р. Ф. Лондон, відомий фізик - теоретик, який на той час працював у Берлінському університеті, встановив, що сили притягання можуть виникати і при наближенні неполярних молекул. Дипольний момент в обох неполярних молекулах дорівнює нулю, але через постійний рух електронів можливі перерозподіл зарядів і поява миттєвих диполів. У цьому випадку сили притягання виникають внаслідок узгодженого руху електронів молекул, які наближуються:

$$E_{дисп} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot I_0}{r^6},$$

де  $I_0$  - потенціал іонізації.

Дисперсійні сили мають загальний універсальний характер. Вони проявляються між усіма атомами і молекулами незалежно від характеру просторового розподілу в них зарядів. Дисперсійна взаємодія завжди адитивна, тобто сумарна енергія взаємодії трьох атомів А, В, і С дорівнює сумі енергій взаємодії трьох ізольованих пар:  $E_{ABC} = E_{AB} + E_{BC} + E_{AC}$ .

Дисперсійні сили часто мають велике значення або навіть інколи відіграють основну роль в міжмолекулярній взаємодії. Тільки у випадку полярних молекул орієнтаційні сили будуть переважними. У таких молекул з великим  $\mu$  і малою  $\alpha$  переважає диполь-дипольна взаємодія.

Таблиця 1.9. Величини сил Ван-дер-Ваальса

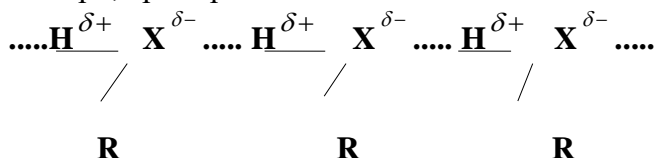
Молекули	$\mu \cdot 10^{29}$ Кл·м	$\alpha \cdot 10^{24}$ м <sup>3</sup> /молекула/	$E_{op} r^6$	$E_{ind} r^6$	$E_{дисп} r^6$
			/Дж·см / · 10 <sup>7</sup>		
CO	0,12	1,99	0	0	67,5
HI	0,38	5,4	0,35	1,68	382
H Br	0,78	3,58	6,2	4,05	176
NH <sub>3</sub>	1,50	2,21	84	10	93
H <sub>2</sub> O	1,84	1,48	190	10	47

Отже, сили Ван-дер-Ваальса також мають електричну природу та істотно впливають на агрегатний стан речовини. Про відносний вклад  $E_{op}$ ,  $E_{ind}$  та  $E_{дисп}$  для однакових молекул ряду речовин дає уявлення таблиця 1.9.

#### **Водневий зв'язок та його практичне значення.**

Особливою додатковою різновидністю зв'язку між молекулами деяких речовин є водневий зв'язок. Він виникає між полярними молекулами типу R–X – H, що мають у своєму складі атоми водню, які зв'язані з дуже електронегативними атомами (X) F, O, N, Cl. Останні посилюють полярність зв'язку X–H та позитивну зарядність малого за розмірами атома водню, який набуває здатності притягуватись до високоелектронегативних атомів F, O, N, Cl інших молекул.

Додатковий водневий зв'язок призводить до асоціації молекул у димери, тримери і т.д. за схемою:



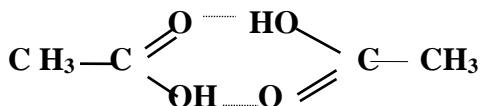
Водневий зв'язок утворюється між молекулами HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, органічних кислот R–COOH, спиртів R–OH та інших з утворенням асоційованих молекул складу (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, (HF)<sub>2-5</sub>, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і т.д. Водневий зв'язок за своєю енергією і міцністю є проміжним між хімічними та міжмолекулярними

зв'язками (для зв'язку  $\text{-O}\dots\text{H-}$  він дорівнює 20—30 кДж/моль). Довжина водневого зв'язку між молекулами води ( $\text{O}\dots\text{H}$ ) становить 1,76 Å, тоді як довжина ковалентного хімічного зв'язку ( $\text{O-H}$ ) – 0,99 Å.

Кількість водневих зв'язків залежить значною мірою від температури. Так лід містить найбільше число водневих містків. При плавленні льоду руйнується близько 15% зв'язків, при нагріванні води до 40°C — приблизно 50%. У парі води водневих зв'язків практично немає.

Водневий зв'язок впливає на ряд властивостей речовин, наприклад, підвищує їх температуру кипіння, плавлення, підвищує теплоту пароутворення. Він впливає також на розчинність речовин. Загалом більшість властивостей води пояснюється наявністю водневих зв'язків між її молекулами.

Для багатьох органічних речовин характерне утворення внутрішньомолекулярного зв'язку, що поєднує частини однієї й тієї самої молекули. Наприклад, молекули оцтової кислоти утворюють димери:



У молекулах білків поряд з міжмолекулярними є і внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки. Це надає білкам певної структури і зумовлює їх властивості.

Хоча водневий зв'язок не є дуже міцним, але він грає велику роль у визначенні властивостей речовини. Він має особливе значення в процесах, які відбуваються в живих організмах.

Водневий зв'язок спостерігається експериментально за зміщенням і розширенням певних смуг в ІЧ-спектрі.

### 1.2.3. Кристалічний стан речовини

#### *Типи кристалічних решіток*

Для більш повного розуміння властивостей речовин, які перебувають у кристалічному стані, в хімії (на відміну від кристалографії) важливо в'яснити, який тип хімічного зв'язку утримує частинки у вузлах кристалічної решітки, тобто, які сили призводять до правильного розташування структурних одиниць у просторі кристалів.

Розрізняють головним чином 4 типи кристалічних решіток у відповідності з типами зв'язку між частинками кристалів:

1. *Іонна*
2. *Атомна*
3. *Молекулярна*
4. *Металічна.*

**1-а. Іонна решітка** визначається наявністю іонного зв'язку. У вузлах таких решіток містяться протилежно заряджені іони - катіони та аніони /див. рис. 5—1/, електрична взаємодія між ними визначає механічну міцність, твердість та відносно високу температуру плавлення кристала.

Іонні кристали мають велику розчинність у воді, а розчини – високу електропровідність. Застосування поняття молекули до іонних кристалів втрачає фізичний смисл. Решітки такого типу характерні для полярних сполук, зокрема для більшості солей. Температура плавлення кристалів є приблизною мірою їх міцності.

Іонні кристали не проводять електричного струму, оскільки в них усі електрони міцно утримуються атомними орбіталями окремих іонів.

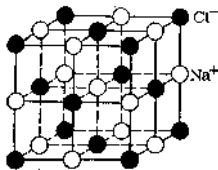


Рис. 1.5. Схема іонної кристалічної решітки



Таблиця 1.10. Температури плавлення галідів натрію

Сіль	<i>NaF</i>	<i>NaCl</i>	<i>NaBr</i>	<i>NaI</i>
<b>Температура плавлення /К/</b>	988	801	740	660

У розплавах решітка зруйнована. Провідність у цьому випадку обумовлена перенесенням іонів. Електропровідність розплавів є характерною властивістю іонних решіток.

**Енергія іонної кристалічної решітки.** Міцність зв'язку між частинками, які утворюють кристал, характеризується енергією, яку треба докласти для зруйнування кристалічної решітки та віддалення частинок, що їх становлять, на таку відстань, коли між ними взаємодії не буде. Ця величина має назву *енергії кристалічної решітки*. Її можна обрахувати за формулою *Капустинського* (одна із формул для розрахунку  $E_{кр.реш.}$ ):

$$E_{кр.реш.} = -1073 \cdot \frac{z_1 \cdot z_2}{r_1 + r_2} \cdot \sum n,$$

де  $Z$  – заряд іонів ;

$r_1, r_2$  – їх радіуси ;

$\sum n$  – сумарна кількість іонів, яка утворюється при дисоціації молекул.

<i>Речовина</i>	<i>E<sub>кр.реш.</sub></i> (кДж)
NaCl	771
KI	687

Величина енергії кристалічної решітки виражається в кДж (або ккал) на 1 моль.

Кристали *NaCl* мають більшу міцність, ніж *KI*.

1-б. *Атомна решітка* – це решітка, яка утворена за рахунок ковалентних гомеополярних зв'язків між атомами, розташованими у вузлах решітки. Окремі зв'язки, що виходять

із полівалентного атома, розташовуються в певній просторовій конфігурації.

Наприклад, чотиривалентні зв'язки атома вуглецю розташовуються завжди в напрямку вершин правильного тетраедра. Класичним прикладом таких кристалів є алмаз /див. Рис. 1.6. Характер розміщення атомів вуглецю в алмазі обумовлює його велику міцність.

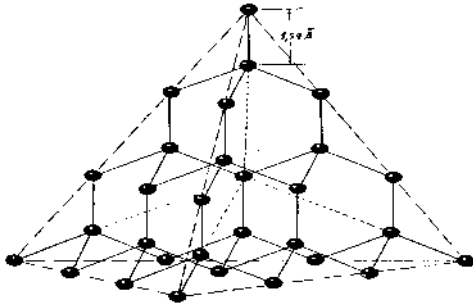


Рис.1.6. Структура алмазу

Атомні кристали відрізняються великою компактністю, твердістю, високою температурою плавлення і невеликою леткістю.

До цього типу належать також решітки кварцу, кремнію, германію, бору, карборунду, нітриду алюмінію.

1-в. *Молекулярна кристалічна решітка.* У вузлах такої решітки містяться полярні або неполярні молекули, зв'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса або водневими зв'язками /див. рис. 1.7.

Ці сили – дуже слабкі, тому і кристалічна решітка молекулярного типу має малу міцність, низькі температури плавлення, велику леткість, малу розчинність у воді, погану електропровідність. Так, наприклад, кристали бензолу, нафталіну, сухого льоду, цукру і т.п. залежно від величини дипольних моментів молекул, що містяться у вузлах кристалічної решітки, розрізняють полярні і неполярні кристалічні решітки.

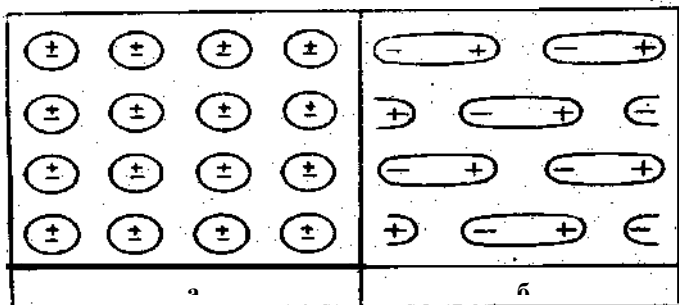


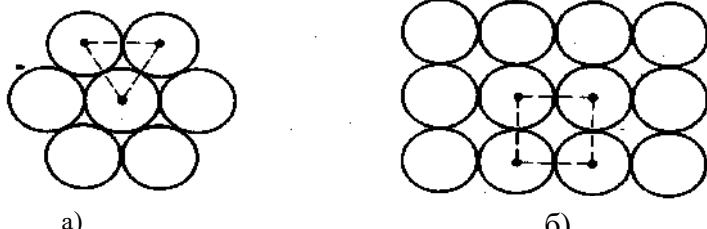
Рис. 1.7. Схема молекулярної кристалічної решітки:

а) неполярна молекулярна решітка;

б) полярна молекулярна решітка

Прикладами кристалів молекулярного типу можуть бути кристали йоду, сухого льоду (твердий діоксид вуглецю), цукор, нафталін.

1-г. *Металічна кристалічна решітка.* Металічні кристали дають приклади найпростіших кристалічних структур. Іони металу в решітці металічного кристалу можна наближено розглядати у вигляді кульок. У твердих металах ці кульки упаковані з максимальною щільністю.



а)

б)

Рис. 1.8. Типи упаковки кульок в одному шарі

Найщільніша упаковка кульок в одному шарі – це гексагональна або гранецентрована кубічна упаковка /кубічна



електрони в особливому т.зв. вільному стані (*електронний газ*) /рис. 1.9/. Ці електрони утримуються іонами металу: вони не можуть вільно покинути решітку.

Наявністю рухливих вільних електронів пояснюють характерні властивості металів та сплавів: теплопровідність, електропровідність, ковкість, оптичні та хімічні властивості. Завдяки металічному зв'язку метали мають велику твердість, високі температури плавлення і кипіння, малу леткість.

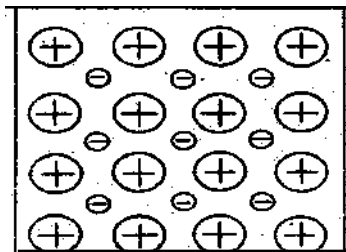


Рис. 1.10. Схема металічної кристалічної решітки

Кристалічні решітки руйнуються при плавленні, випаровуванні та розчиненні твердих речовин. Усі ці процеси відбуваються з поглинанням теплоти, кількість якої залежить від енергії кристалічної решітки.

### ***Особливості атомних спектрів***

У спектральних методах дослідження використовують здатність молекул і атомів вибірково поглинати та випромінювати електромагнітну енергію.

Ці методи дають змогу виявити процеси, які одночасно відбуваються в молекулі: *перехід електронів з одного електронного рівня на інший, зміну енергії коливального та обертального рухів як молекули в цілому, так і її складових частин.*

Особливості руху в ізольованих атомах та молекулах відображаються в структурі їх спектрів.

**Спектр** – це сукупність електромагнітних випромінювань, які або випромінюються (спектр випромінювання), або поглинаються (спектр поглинання) речовиною. Випромінювання здійснюється лише енергетично збудженими атомами чи молекулами. Енергія збудження перетворюється в енергію випромінювання.

За допомогою спектрографів при спектральних дослідженнях одержують різного роду спектри. В *емісійній спектроскопії* сама речовина, яка досліджується, є джерелом випромінювання. У випадку *спектрів поглинання* застосовують джерело випромінювання з безперервним спектром. Речовина, яка досліджується, розміщується між джерелом випромінювання і монохроматором або між монохроматором і приймачем.

Розрізняють *суцільний або безперервний спектр*, який містить усі довжини хвиль у певному інтервалі; *лінійчастий спектр*, який містить лінії із суворо визначеними довжинами хвиль; *смугастий спектр*, що містить окремі лінії, які розташовані порівняно близько одна до одної і утворюють так звані смуги.

*Спектр поглинання* одержують у тому випадку, коли речовина, яка досліджується, поглинає енергію електромагнітної хвилі певної довжини (або певного інтервалу довжин хвиль) із суцільного спектра. Спектр поглинання виникає при переході електронів з основного стану в збуджений. На практиці спектр поглинання отримують так. Речовина, що досліджується, розміщується між джерелом і приймачем випромінювання. Джерело за допомогою спеціальних пристроїв надсилає випромінювання з певною довжиною хвилі (або такою, що змінюється). Приймач вимірює інтенсивність випромінювання, яке пройшло крізь зразок, і реєструє його на стрічці самописця. Спектр поглинання записується у координатах, де на осі абсцис відкладають довжину хвилі  $\lambda$ , а на осі ординат – інтенсивність поглинання.

*Спектр випускання (емісійний спектр)* виникає при переході електронів із збудженого стану в основний, спостерігається і досліджується в атомній емісійній спектроскопії.

Спектри вивчають за допомогою спеціальних приладів спектрографів і спектрофотометрів.

Спектрографи дають змогу завдяки спеціальним пристроям-приймачам реєструвати весь спектр на фотоматеріалі, який розгорнутий у фокальній поверхні. Спектрографи використовують головним чином для роботи з емісійними спектрами.

Для одержання спектрів поглинання в наш час використовують спектрофотометри. Сучасні спектрофотометри є компактними приладами, до складу яких включають джерело суцільного випромінювання, систему освітлення, монохроматор, кюветне відділення, приймач випромінювання і реєструючий пристрій.

Спектрофотометри дають можливість порівнювати потік випромінювання з еталонним.

**Аналіз спектра.** В кожному приладі (спектрографі), що використовується для аналізу спектра, є джерело випромінювання, а також призма або решітка для розкладання спектра і належний реєструючий пристрій.

Із застосуванням фотопластинок реєструється одночасно вся спектральна зона. Як приклад, на рис. 1.11 наведений емісійний спектр заліза.

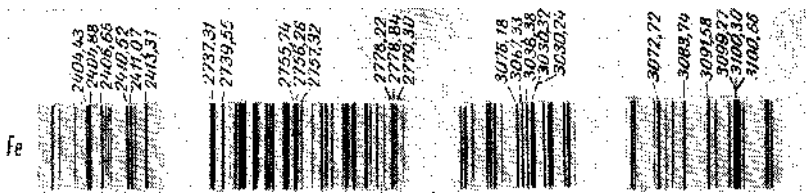


Рис. 1.11. Лінійчасті спектри / Емісійний спектр заліза/

Лінійчасті спектри в емісійній спектроскопії містять відносно невелику кількість чітко відокремлених ліній з певним положенням (частотою) і яскравістю. Атомні спектри виникають унаслідок переходу електронів із збуджених рівнів енергії  $E_i$  на основний  $E_o$ .

Частота випромінювання світла визначається умовами квантування:

$$\nu = \frac{E_i - E_o}{h}, \text{ де } h - \text{постійна Планка.}$$

Крім таких приладів-спектрографів, часто застосовують спектрофотометри, які дають можливість послідовно досліджувати (сканувати) ділянку спектра, яка вивчається, і записувати інтенсивність поглинання розчину або чистої речовини залежно від  $\lambda$  або  $\nu$ .

У випадку спектрів поглинання застосовується джерело випромінювання з безперервним спектром. Речовина, яка досліджується, розміщується між джерелом випромінювання і монохроматором або між монохроматором і приймачем. У монохроматорах виділяють світло однієї певної довжини хвилі за допомогою вихідної щілини, яку встановлюють у фокальній поверхні. Приймачі випромінювання мають бути чутливими в ділянці довжин хвиль, яка вивчається.

Вибір типу монохроматора і приймача випромінювання залежить від завдань аналізу і ділянки спектра.

### ***Молекулярні спектри***

Повні молекулярні спектри, які отримують, як правило, у молекулярній абсорбційній спектроскопії, – набагато складніші від атомних. До їх складу входить велика кількість ліній, які на окремих ділянках зливаються в широкі суцільні смуги. Вдосконалення таких смуг відповідає великій кількості можливих квантових переходів та стану збудження в молекулах (обертання молекули навколо осі, що проходить через центр тяжіння; коливання ядер відносно положення



рівноваги; електронні переходи). Отже, зміни енергетичного стану молекул можуть здійснюватися не лише за рахунок електронних переходів, але і за рахунок квантованих обертальних і коливальних. Найчастіше коливальні переходи спостерігаються у поєднанні з обертальними (обертально-коливальні спектри). Електронні переходи супроводжуються коливальними і обертальними переходами (електронні спектри). Це призводить до величезної кількості ліній у молекулярних спектрах і складності цих спектрів. Молекулярні спектри найчастіше становлять спектри поглинання, оскільки одержання спектрів випромінювання іноді неможливе через їх малу інтенсивність або через руйнування досліджуваних молекул при електричному чи термічному збудженнях.

При досліджуванні спектрів з використанням спектрографів або спектрофотометрів молекул доводиться спостерігати спектри, які відповідають різним ділянкам довжин хвиль і різним спектральним переходам. Розрізняють такі спектральні ділянки:

1.) *ультрафіолетову (УФ)* та *видиму* з довжиною хвиль приблизно від  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  см, або 100 - 10000 Å ;

2.) *звичайну ближню інфрачервону (ІЧ)* з довжиною від  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  см або 1-50 мкм, але для хімічного аналізу звичайно використовують довжини хвиль від 1 до 15 мкм;

3.) *далеку ІЧ* ( від  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  см , або 50-250 мкм ).

Далі розташована мікрохвильова ділянка, для вивчення якої використовуються методи *радіоспектроскопії*.

Кожен спектр пов'язаний з певними енергетичними переходами.

Обертний рух молекул потребує найменшої енергії збудження (порядку 0,4 кДж/моль), тому в далекій ІЧ ділянці спостерігаються *обертні спектри*.

Із збільшенням енергії збудження ( близько 42 кДж/моль ) у молекулах виникають коливальні переходи поряд з обертними і реєструється коливальний спектр в інфрачервоній ділянці.

Найбільших збуджень потребують електронні переходи (енергія порядку сотень кДж/моль), що припадає на видиму та ультрафіолетову частини спектра.

Електронний спектр виникає при поглинанні речовиною ультрафіолетового ( $\lambda \approx 200-360$  нм) і видимого ( $\lambda \approx 360-760$  нм) випромінювань. Принципової різниці між цими ділянками немає; вони розрізняються лише тим, що око людини сприймає тільки хвилі з довжиною 400-800 нм, тому ми бачимо речовину у забарвленому вигляді.

Фрагменти молекули, які викликають вибіркоче поглинання електромагнітного випромінювання, називаються *хромософами*. До них належать функціональні групи, в яких є неподілена електронна пара, сусідня з кратним зв'язком. Зокрема, це такі групи, як  $>C=O$ ,  $>C=N$ ,  $-C \equiv N$ ,  $-COOH$ ,  $-NO_2$ .

При збудженні *електронного спектра* завжди змінюється коливальна та обертова енергії молекул. Тому спектральна лінія, що обумовлена електронним переходом, ускладнюється набором відносно широко розташованих коливальних ліній, які розташовані одна від одної на відстані 50-100 Å. Кожна з них у свою чергу має багато тісно розміщених (на відстані  $\approx 2.5 \text{Å}$ ) ліній обертового спектра. Спектр набуває вигляду смуг.

Двом електронним рівням – основному та збудженому – відповідають більш близько розташовані один до одного коливальні та обертові рівні, які характеризуються коливальними та обертовими квантовими числами.

Повна енергія двохатомної молекули без урахування енергії поступового руху та енергії молекули в енергетичному полі становить:

$$E = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{об.}}$$

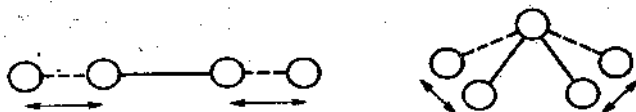
**ОБЕРТОВІ СПЕКТРИ.** Обертові спектри дають змогу визначити моменти інерції молекул, міжядерні відстані, довжини хімічних зв'язків, валентні кути, геометричні характеристики молекул. Обертові спектри спостерігають у

довгохвильовій інфрачервоній ділянці спектра ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  см /50-250 мкм/).

**КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ.** Коливальні спектри дають змогу визначити енергію дисоціації молекул та енергію хімічного зв'язку. Коливальні спектри спостерігають у коротко-хвильовій інфрачервоній ділянці спектра  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  см /1-50 мкм/.

**ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ.** Електронні спектри дають повну характеристику спектральних властивостей речовини; переважно їх спостерігають в емісійній спектроскопії при аналізі елементів. Електронні спектри спостерігають у видимій (380-760 нм) і ультрафіолетовій частинах спектра ( $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  см /1000-10000 Å/).

*Інфрачервона спектроскопія пов'язана із слабкими коливаннями в молекулах. Ці коливання поділяються на валентні ( $\nu$ ) і деформаційні ( $\delta$ ). В першому випадку змінюється відстань між атомами вздовж осі зв'язку, зв'язки стискаються і розтягуються. У випадку деформаційних зв'язків змінюється кут між ними. Речовина поглинає теплові інфрачервоні промені з довжиною хвилі 2-20 мкм. Тобто поглинається енергія, яка відповідає частоті, з якою коливаються ті чи інші зв'язки в молекулі.*



Най Рис. 1.12. Валентні і деформаційні коливання амість довжини хвилі її зворотну величину – частоту або хвильове число, що має розмірність  $\text{см}^{-1}$  (“зворотні сантиметри”).

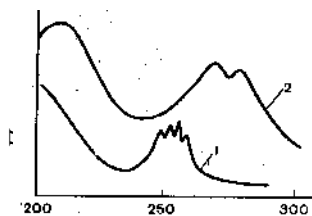


Рис. 1.13. УФ-спектри бензолу (1) і фенолу (2)

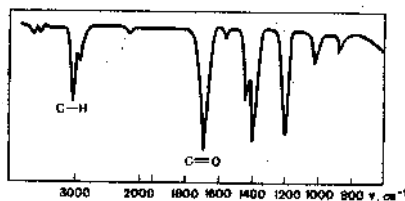


Рис. 1.14. ІЧ-спектр ацетону

Коливання атомів або атомних груп дуже специфічне. Тому з'являється можливість робити висновок про присутність тих або інших груп у молекулі за наявності в спектрі певних максимумів поглинання, які називаються смугами, бо мають дуже вузькі діапазони для кожної сполуки. Такі смуги називають характеристичними.

ІЧ-спектри записують аналогічно електронним спектрам. Але замість інтенсивності поглинання звичайно реєструють інтенсивність пропускання зразком ІЧ-випромінювання, тому спектр стає мовби перегорнутим відносно УФ-спектрів.

### ***Питання для самоперевірки:***

1. Охарактеризуйте основні елементарні частинки, що складають атом.

2. Яку інформацію стосовно електронів дають чотири квантові числа?

3. Чим визначається порядок заповнення електронних оболонок в атомі?

4. Сформулюйте основні принципи сучасної квантово-меха-нічної теорії електронної будови атома /дуалізм електрона, принцип Паулі, правило Гунда, принцип Гейзенберга, принцип мінімуму енергії і правило Клечковського/.

5. Охарактеризуйте основні види хімічного зв'язку.

6. Що називається полярністю молекул? Чим характеризується полярність молекул? Які молекули та зв'язки вважають полярними?

7. Назвіть три види поляризації молекул. Від яких факторів вони залежать? Яка поляризація називається деформаційною?

8. Що таке поляризованість молекули?

9. Дати визначення молекулярної рефракції, вказати її властивості та практичне значення.

10. Яку розмірність має мольна рефракція?

11. Як за допомогою рефрактометрії визначають структуру молекули?

12. Як можна рефрактометричним методом визначити концен-трацію розчиненої речовини?

13. Охарактеризуйте водневий зв'язок, його величину і значення. В яких випадках він утворюється? Наведіть приклади речовин з водневим зв'язком: міжмолекулярним і внутрішньомолекулярним.

14. Вказати основні види міжмолекулярної взаємодії, їх особливості. Від яких факторів залежать їх величини?

15. Які типи зв'язку є в кристалічних решітках? Як властивості кристалів залежать від типів зв'язків і решіток?

16. Охарактеризуйте іонний тип зв'язку та іонну кристалічну решітку. Що називається енергією іонної кристалічної решітки? Від чого вона залежить?

17. Знаючи атомні рефракції та рефракції зв'язку, визначити молекулярну рефракцію сполук: фенол, оцтова кислота, етилацетат, вінілацетилен /скористатися значеннями рефракцій атомів і зв'язків, які наведені в Табл. 2-8/.

18. Показник заломлення ацетону при 0°C дорівнює 1,3641, а питома вага 0,8. Визначити молекулярну рефракцію та порівняти її з величиною, виведеною із атомних констант /див. табл. 2-8/.

19. На основі розрахунку мольної рефракції вибрати структуру сполуки з емпіричною формулою  $C_5H_8O_2$  ( $CH_3-CO-O-CH_2-CH=CH_2$  або  $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ ), якщо його показник заломлення  $n = 1,4045$ , а густина  $\rho = 928 \text{ кг/м}^3$  ( $0,928 \text{ г/см}^3$ ).

20. Дати пояснення в різниці дипольних моментів дихлорбензо-лів: о- $C_6H_4Cl_2$  ( $\mu = 2,25 \text{ D}$ ); м- $C_6H_4Cl_2$  ( $\mu = 1,48 \text{ D}$ ); п- $C_6H_4Cl_2$  ( $\mu = 0 \text{ D}$ ).

21. Що таке ізоморфізм і поліморфізм. Яке їх теоретичне і практичне значення?

## 1.3. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

### 1.3.1. Термохімія. Перше начало термодинаміки

Хімічна система — це термодинамічна система. Хімічна реакція — це термодинамічний процес, що супроводжується виділенням чи поглинанням теплоти.

Одним із розділів хімічної термодинаміки є термохімія — наука про теплові ефекти хімічних реакцій і фізико-хімічних процесів.

*Тепловий ефект хімічної реакції або фізико-хімічного процесу ( $\bar{Q}$ )* — це максимальна кількість теплоти, яка виділяється /або поглинається/ в розрахунку на одиницю кількості речовини.

Слід пам'ятати, що в термохімії теплота ( $Q_{\text{тх}} \equiv \bar{Q}$ ), яка виділена системою, вважається позитивною, а тепло, яке система поглинає, - від'ємним, тоді як у термодинаміці ( $Q_{\text{тд}} = \Delta H$ ) — навпаки.

Таким чином,  $Q_{\text{тд}} = -Q_{\text{тх}}$  або  $\bar{Q} = -\Delta H$ .

Термохімія розглядає процеси як екзотермічні, так і ендотермічні.

*Екзотермічні процеси - це такі, що супроводжуються виділенням теплоти (збільшенням температури).*

*Ендотермічні процеси супроводжуються поглинанням теплоти (зниженням температури).*

В цілому хімічна термодинаміка та термохімія вивчають енергетичні перетворення у термодинамічних системах під час хімічних реакцій і фізико-хімічних процесів.

Зміна внутрішньої енергії реагуючих речовин і енергії системи в цілому є характерною ознакою хімічних та фізико-хімічних перетворень.

Під час хімічних реакцій відбувається перебудова електронних структур атомів, іонів і молекул. Це

супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, світла, електричного струму та інших форм енергії.

Всі хімічні реакції супроводжуються перетворенням хімічної енергії в інші форми. При екзотермічних процесах - ентальпія системи зменшується. При ендотермічних процесах система одержує тепло від навколишнього середовища, яке охолоджується. Таким чином ентальпія системи зростає.

В термохімії використовують термохімічні рівняння.

*Термохімічні рівняння - рівняння хімічних реакцій, де не тільки показані хімічні речовини, що беруть участь у реакції, але також ураховані їх фізичний стан і теплові ефекти ( $\Delta H^{\circ}_{298}$ ).* Оскільки тепловий ефект розраховується на 1 моль речовини за стандартних умов (298 К, 101325 Па), термохімічні рівняння часто мають дрібні стехіометричні коефіцієнти. Оскільки тепловий ефект залежить від агрегатного стану і природи речовин, це завжди позначають у термохімічних рівняннях. З цією метою при хімічних формулах вказують у дужках газоподібний (*g*), рідкий (*l*) чи твердий (*s*) стан речовини або алотропічну форму простого тіла:  $C_{(графіт)}$ ,  $C_{(алмаз)}$ ,  $S_{(ромб)}$ .

Наприклад:  $1/2H_{2(g)} + 1/2Cl_{2(g)} = HCl_{(g)}$ ;  $\Delta H^{\circ}_{298} = -91,8$

*кДж/ моль*

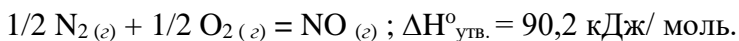
Залежно від типу термохімічних реакцій розрізняють різні типи теплових ефектів, які використовують у термохімічних розрахунках.

*Теплота згорання ( $\Delta H^{\circ}_{згор}$ )* — це тепловий ефект повного окислення 1 моль речовини до вищих оксидів в умовах надлишку кисню за стандартних умов (298К, 101325 Па /  $1,013 \cdot 10^5$  Па/).

$C_{(графіт)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ ;  $\Delta H^{\circ}_{згор} = -393,77$  кДж / моль

*Теплота утворення ( $\Delta H^{\circ}_{утв.}$ )* — це тепловий ефект утворення 1моля складної речовини з простих (елементів) за стандартних умов (298К, 101325 Па).

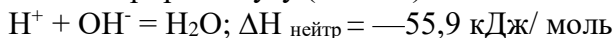
Наприклад, теплота утворення монооксиду азоту у газовому стані становить 90,2 кДж / моль:



*Теплота розкладу* ( $\Delta \text{H}^{\circ}_{\text{утв.}, 298}$ ) - кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розкладанні 1 моля складної речовини на прості за стандартних умов (298К, 101325 Па).



**Теплота нейтралізації**  $Q_n$  — це тепловий ефект нейтралізації молярної маси еквівалента кислоти або основи такою ж кількістю основи або кислоти відповідно. Зрозуміло, що незалежно від характеру кислоти чи основи теплота нейтралізації є фактично енергетичним ефектом взаємодії моля іонів водню ( $\text{H}^+$ ) з молем іонів  $\text{OH}^-$  і тому має стале значення незалежно від природи лугу (основи) чи кислоти.



У термохімії визначають також теплоти розчинення, гідратації, нейтралізації тощо.

**Теплотою розчинення**  $Q_p$  називають кількість теплоти, що поглинається або виділяється при розчиненні 1 моля речовини в нескінченно розбавленому розчині.

**Теплотою гідратації**  $Q_r$  називають кількість теплоти, що виділяється при приєднанні до 1 моля безводної солі води з утворенням кристалогідратів.

**Теплотою нейтралізації**  $Q_n$  називають кількість теплоти, що виділяється при нейтралізації кілограм-еквівалента кислоти кілограм-еквівалентом лугу.

### *Закон Гесса та його наслідки*

Основними законами термохімії є закон Лавуазьє - Лапласа та закон Гесса.



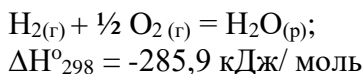


А.Л. Лавуазьє  
(1743 - 1794)  
великий французький хімік

### Закон Лавуазьє – Лапласа:

*Теплота розкладу складної речовини дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак.*

Так якщо теплота розкладу води складає /285,9 кДж/ моль/, то теплота її утворення /-285,9 кДж/ моль/.



Г.І. Гесс (1802 - 1850)  
російський хімік,  
академік. Один із  
засновників термохімії

### Закон Гесса

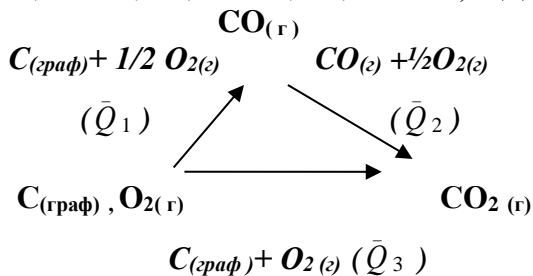
Закон Гесса (1840р.) є основним законом термохімії. Його можна розглядати як окремий випадок 1 начала термодинаміки:

*Теплові ефекти хімічної реакції не залежать від способів і форм її перебігу, а залежать від початкового і кінцевого станів системи.*

Закон Гесса можна зрозуміти на прикладі реакції окислення графіту. Якщо один моль графіту окислювати в умовах нестачі кисню, можна отримати моль оксиду вуглецю (II) /CO/ у газовому стані. Тепловий ефект такого процесу  $\bar{Q}_1$ . У свою чергу оксиду вуглецю (II) можна окислити до оксиду вуглецю (IV) /CO<sub>2</sub>/ з тепловим ефектом  $\bar{Q}_2$ . Але в умовах

надлишку кисню вуглець (графіт) згорає до вищого оксиду ( $\text{CO}_2$ ) з тепловим ефектом  $\bar{Q}_3$ .

Згідно із законом Гесса :  $\bar{Q}_3 = \bar{Q}_1 + \bar{Q}_2$      $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$   
 $(-110,62) + (-283,15) = (-393,77)$  кДж моль



$$\bar{Q}_1 = 110,62 \text{ кДж/ моль} \quad \Delta H_1 = -110,62 \text{ кДж/ моль};$$

$$\bar{Q}_2 = 283,15 \text{ кДж/ моль} \quad \Delta H_2 = -283,15 \text{ кДж/ моль};$$

$$\bar{Q}_3 = 393,77 \text{ кДж/ моль} \quad \Delta H_3 = -393,77 \text{ кДж/ моль}.$$

### Значення закону Гесса

Він дає змогу на основі експериментальних даних про теплові ефекти одних реакцій обчислювати теплові ефекти інших реакцій.

Закон Гесса є окремим випадком першого начала хімічної термодинаміки.

Закон Гесса дає можливість сформулювати деякі наслідки, які випливають з нього:

1. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот утворення продуктів реакції і теплот утворення вихідних речовин.

2. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці сум теплот згорання вихідних речовин і теплот згорання продуктів реакції.

3. Якщо здійснюються дві реакції, які приводять системи з різних початкових станів в однакові кінцеві, то різниця теплових ефектів дорівнює тепловому ефекту переходу з одного початкового стану в інший.

Так, згідно з наведеною схемою, що пояснює закон Гесса можна бачити:  $\bar{Q}_3 - \bar{Q}_2 = \bar{Q}_1$  (393,77 — 283,15 = 110,62) кДж.

4. Якщо здійснюється дві реакції, які приводять системи з однакових початкових станів до різних кінцевих, то різниця теплових ефектів цих двох реакцій дорівнює тепловому ефекту переходу з одного кінцевого стану до іншого.

$$\bar{Q}_3 - \bar{Q}_1 = \bar{Q}_2 \quad (393,77 - 110,62 = 283,15) \text{ кДж}$$

5. Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком:  $\Delta H_{\text{прям}} = -\Delta H_{\text{звор}}$

6. Тепловий ефект складної багатостадійної реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплових ефектів окремих стадій реакції:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots + \Delta H_n$$

### **Теплоємність та її залежність від температури. Закон Кірхгофа**

У практиці термохімічних вимірів доводиться оперувати величинами теплоємності. У простому випадку теплота  $\Delta Q$ , що виділяється у процесі, вимірюється як добуток маси речовин ( $m$ ) на їх теплоємність ( $C$ ) і на зміну температури ( $T_k - T_n$ )

$\Delta Q = m C (t_k - t_n)$ . Теплоємність — це відношення кількості теплоти, що поглинається системою, до зміни температури

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}, \text{ або у випадку зміни температури від } T_1 \text{ до } T_2 :$$

$$C = \Delta Q / (T_2 - T_1).$$

*Питома теплоємність* - кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання одиниці маси речовини на один градус:

$$C_{\text{пит}} = (\Delta Q / \Delta T) m$$

*Істинна теплоємність* - відношення нескінченно малої кількості теплоти  $dQ$ , наданої тілу, до відповідного підвищення температури  $dT$ , величина якого прямує до нуля:  $C_{\text{іст}} = (dQ / dT) m$

*Ізобарна теплоємність* ( $C_p$ )- це теплоємність виміряна при постійному тиску.

*Ізохорна теплоємність* ( $C_v$ )- це теплоємність, виміряна при постійному об'ємі.

Для конденсованих систем  $C_p = C_v$ .

Для газів  $C_p > C_v$ ;  $C_p - C_v = R$  ( $R = 8,313$  кДж/моль).

*Атомна теплоємність* - це теплоємність, що віднесена до 1 моль простої речовини. Атомна теплоємність у більшості елементів дорівнює в середньому 21 — 22 кДж/моль-атом.

*Мольна теплоємність* – це теплоємність 1моля складної речовини. Відповідно до закону Коппа – Неймана (1831), *мольна теплоємність складних речовин у кристалічному стані дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів, що входять до її складу.*

Залежність теплоємності від температури виражається різними рівняннями, наприклад, типу:  $C = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots$ , де  $\alpha, \beta, \gamma$  - постійні величини, які залежать від природи речовини. Як правило,  $\alpha \gg \beta \gg \gamma \dots$ , тому можна нехтувати третім та наступним членами ряду.

*Наприклад, для кварцу:  $C = 45,9 + 0,0087T$ .*

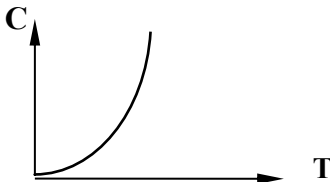


Рис. 1.15. Залежність теплоємності від температури

*Закон Кірхгофа* обумовлює зв'язок температурного

коефіцієнта теплового ефекту ( $d\bar{Q}/dT$ ) з ізобарною теплоємністю  $C_p$ :

*Температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції або фізико-хімічного процесу дорівнює зменшенню теплоємності, що спостерігається у ході реакції:*

$$(d\bar{Q}/dT)_p = C_{p2} - C_{p1}$$

### **1.3.2. Калорійність харчової сировини, їжі та палива**

*Енергія, що виділяється при згорянні палива чи їжі називається теплотворною здатністю чи калорійністю. Процес горіння завжди відбувається екзотермічне, тому теплотворна здатність має завжди позитивний знак. Крім того, оскільки паливо та їжа, як правило, являє собою суміші, їх теплотворна здатність указується в розрахунку на один грам, а не на моль .*

Наприклад, теплотворна здатність октану  $C_8H_{18}$ , найважливішого компонента бензину, це теплота, що виділяється при згорянні 1 г цієї речовини:  $2 C_8H_{18} (рід) + 25 O_2 (г) = 16 CO_2 (г) + 18 H_2O (г)$ .

Зміна ентальпії цієї реакції  $\Delta H = - 10920$  кДж.

Враховуючи молярну масу октану (114 г), легко розрахувати теплотворну здатність октану, що дорівнює 47,9 кДж/ г.

*Для вимірювання теплотворної здатності палива чи калорійності їжі використовується спеціальний прилад, який називається калориметричною бомбою. Цей прилад здатний витримувати високий тиск, що виникає при згорянні наважки речовини, що досліджується.*

Визначення і контроль калорійності їжі має велике значення для організації здорового раціонального харчування.

Потреба організму в енергії залежить від віку та ваги людини, роду занять і мускульної активності. Людині, що перебуває у спокої та в теплому приміщенні, необхідна енергія

близько 6300 кДж (1500 ккал) на добу. Але при виконанні роботи середньої інтенсивності енергетичні потреби збільшуються вдвічі до 13000 кДж (до 3000 ккал) на добу. Це відповідає приблизно кількості енергії, що споживає електрична лампочка міцністю 100 ват протягом 24 годин.

У Табл. 1.11 наведені дані про приблизну витрату енергії при різних режимах рушійної активності в розрахунку на 1 хв.

Таблиця 1.11. *Витрати енергії людиною у різних режимах активності*

Режим рушійної активності	Кількість енергії	
	кДж/хв	Ккал / хв
Сидіння	6	1,5
Стояння	10	2,5
Ходьба	16	3,8
Біг	40	9,6

Основна частина енергії, що необхідна нашому організму, надходить з вуглеводів та жирів.

*Кількість енергії, що витрачає людина, яка веде активне життя, становить для чоловіків у розрахунку на добу від 9200 кДж до 13000 кДж. Але для чоловіків, які зайняті важкою фізичною працею, цифри можуть бути значно більшими. Жінки споживають щоденно від 6700 до 8800 кДж.*

Раціональне харчування передбачає не тільки збалансовані за найважливішими поживними компонентами і мінеральному складу раціони їжі, але й обов'язкове урахування калорійності їжі.

Нижче наводяться калорійність та склад деяких розповсюджених продуктів харчування.

Таблиця 1.12. Калорійність основних компонентів їжі та напоїв

Складові частини їжі та напоїв	Калорійність	
	кДж/г	Ккал/г
Вуглеводи	16	3,8
Білки	17	4,1
Жири	38	9,1
Спирт (етиловий)	29	6,9

Хімічна енергія, що не витрачається на підтримку температури тіла, на м'язову діяльність чи на хімічне перетворення їжі в організмі, перетворення її в клітинні тканини запасується у вигляді жирів. Цьому сприяють такі властивості жирів як нерозчинність у воді та висока енергетична ємність (теплотворна здатність), яка в середньому дорівнює 38 кДж/г.

Таблиця 1.13. Калорійність і склад деяких продуктів харчування

Харчові продукти	Приблизний склад				Калорійність
	Білки	Жири	Вуглеводи	кДж/г	Ккал/г
Земляні горіхи	26	39	22	23	5,5
Зелений горошок	1,9	-	7,0	1,5	0,38
Молоко	3,3	4,0	5,0	3,0	0,74
Пиво	0,3	0	1,2	1,8	0,42
Вершкова помадка	2	11	81	18	4,4
Сосиски	22	30	-	15	3,6
Сир (cheder)	28	37	4	20	4,7
Хліб (білий)	9	3	52	12	2,8
Яблука свіжі	0,4	0,5	13	2,5	0,59
Яйце	13	10	0,7	6	1,4

**Теплотворна здатність палива.** *Різні види палива також мають різну теплотворну здатність, яка завжди збільшується з відносним змістом у ньому вуглецю та водню.* Так, теплотворна здатність бітумного вугілля більш ніж деревини, оскільки вугілля містить більше вуглецю. Найважливіша роль серед різних видів палива належить таким джерелам енергії як горючі поклади, до яких належать природний газ, нафту, вугілля.

Найважливіша роль серед різних видів палива належить таким джерелам енергії як горючі поклади, до яких відносять природний газ, нафту, вугілля.

Наведена таблиця 1.14 ілюструє теплотворну здатність і склад деяких видів палива.

Таблиця 1.14. Теплотворна здатність та склад деяких видів палива

Паливо	Приблизний елементний склад, %			Теплотворна здатність КДж/г
	С	Н	О	
Антрацит	82	1	2	31
Бензин	85	15	0	48
Бітумне вугілля	77	5	7	32
Водень	0	100	0	142
Деревина (сосна)	50	6	44	18
Деревне вугілля	100	0	0	34
Природний газ	70	23	0	49
Сира нафта	85	12	0	45



Склад природного газу змінюється залежно від родовища, але, як правило, всі вони містять вуглеводні, в основному, метан з невеликими домішками етану, пропану і бутану.

Нафта є рідка суміш багатьох різних сполук, більша частина яких є вуглеводнями.

Вугілля - тверда речовина, яка теж містить різні вуглеводні, в основному великої молекулярної маси. Крім вуглеводнів, до складу нафти та газу входять також сполуки сірки, кисню, азоту.

*Сірка, що міститься в нафті та вугіллі, є дуже небезпечним джерелом забруднення атмосферного повітря.*

### **1.3.3. Друге начало термодинаміки**

#### ***Термодинамічно оборотні та необоротні процеси***

Термодинамічні процеси можуть бути оборотними та необоротними.

Критерієм, що визначає оборотні та необоротні процеси, - є відсутність чи наявність змін у навколишньому середовищі після повернення системи до первісного стану.

*Оборотними вважають процеси*, які складаються з послідовних рівноважних станів, причому, якщо процес може відбуватися в обох напрямках, він завжди проходить через ті самі проміжні стани.

*Необоротні процеси* — процеси, які відбуваються доволіно, не потребуючі енергії ззовні.

Абсолютно оборотних процесів не існує, як не існує повністю рівноважних, але можна створити умови, при яких теплові процеси будуть відбуватися практично оборотно. Для цього процес необхідно проводити надзвичайно повільно, так щоб у кожному мить система була б близька до стану рівноваги. Процес рівноважний завжди є оборотним. Необоротні процеси є нерівноважними. Прикладами доволіних (необоротних) процесів можуть бути процеси, які природно протікають у

навколишньому середовищі, теплообмін між тілами, які мають різну температуру, вирівнювання концентрацій, створення нових речовин у результаті хімічних реакцій.

### ***Поняття про термодинамічну ймовірність процесу.***

#### ***Ентропія***

Перше начало термодинаміки має певну обмеженість. Він не дозволяє визначити можливість того або іншого перетворення енергії. Але всі процеси, що відбуваються в природі спонтанно (самовільно), мають певну напрямленість. Камінь падає вниз і ніколи навпаки, теплота здатна розсіюватися і ніколи не концентрується в одному місці та ін. Термодинаміка стверджує, що спонтанно можуть відбуватися лише термодинамічно ймовірні процеси.

Друге начало термодинаміки виявляє напрямок спонтанних процесів за допомогою функції стану — *ентропії* (*S*).

**Ентропія.** Поняття ентропії було введено Клаузіусом у 1854р. Клаузіус показав, що кожному стану системи відповідає визначене і єдине значення ентропії. Ентропія - це явище посилення безладу (хаотичності) у будові термодинамічної системи внаслідок того чи іншого процесу. Згідно з Клаузіусом зміна ентропії системи при ізотермічному процесі, як рівноважному, так і нерівноважному, дорівнює відношенню кількості теплоти, якою обмінюється система в процесі рівноважного переходу, до величини температури, при якій відбувається теплообмін.

Ентропія (*S*) - це термодинамічна функція, величина якої характеризує міру незворотності теплових процесів та їх направленість в ізольованих системах, тобто в системах, які не обмінюються енергією з навколишнім середовищем. Ентропія — це екстенсивна функція стану, диференціал якої визначається рівнянням  $dS = \Delta Q_{об} / T$ , де  $\Delta Q_{об}$  - елементарна теплота (нескінченно мала кількість теплоти), що оборотно обмінюється з навколишнім середовищем.  $\Delta Q_{об} / T$  - це

приведена теплота ізотермічного процесу. В оборотному процесі система завжди повертається у вихідний стан. Отже її ентропія приймає початкове значення, а зміна ентропії дорівнює нулю. Але теплота процесу залежить від умов його проведення. Тому в необоротному процесі ентропія не дорівнює нулю:

$$dS > \Delta Q_{\text{необ}} / T .$$

Тобто в цілому:

$$dS \geq \Delta Q / T .$$

Ця нерівність є критерієм спонтанного (довільного) перебігу процесу і одним із формулювань другого начала термодинаміки.

*За своїм фізичним змістом, ентропія - це міра необоротності процесу, міра переходу енергії в таку форму, з якої вона не може довільно переходити в інші форми.*

Якщо в ізольованій системі відбувається довільний (спонтанний) процес, число мікроскопічних станів для такої системи зростає; те ж саме можна сказати про ентропію системи.

Ентропія системи  $S$  - термодинамічна функція стану, яка є мірою хаотичності, невпорядкованості у системі, мірою термодинамічної ймовірності процесу. Ця залежність може бути визначена за допомогою рівняння Больцмана. Вчений математично довів, що ентропія системи пропорційна логарифму ймовірності її стану.

**Рівняння Больцмана:**

$$S = k \ln W,$$

де  $k = R/N$  — стала Больцмана ( $R$  — універсальна газова стала,  $N$  — число Авогадро);  $W$  — термодинамічна ймовірність даного стану системи.

Збільшення ентропії ( $\Delta S > 0$ ) пов'язане з переходом системи з більш упорядкованого стану до менш упорядкованого: розширення газів; фазові переходи: твердий  $\rightarrow$  рідкий  $\rightarrow$  газоподібний стан; розчинення кристалічних речовин.

Зменшення ентропії ( $\Delta S < 0$ ) пов'язане з протилежним переходом: стиснення газів; конденсація і кристалізація речовин.

Стандартна ентропія — це ентропія 1 моль речовини в стандартному стані при 298K, має розмірність  $[\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}]$ . Таку одиницю часто називають ентропійною одиницею (е.о.).

Стандартні ентропії простих речовин не дорівнюють нулю.

Характер зміни ентропії показує напрямок і межу перебігу самодовільного процесу в ізольованих системах. Термодинамічні функції, які визначають напрямок процесу в певних умовах, називають термодинамічними потенціалами.

### ***Друге начало термодинаміки; смисл та основні формулювання***

*Друге начало термодинаміки показує можливість і напрямок спонтанного протікання процесів.*

Існує декілька формулювань другого начала термодинаміки.

1. *Одним із перших формулювань є постулат Клаузіуса:*

*Теплота не може довільно переходити від холодного тіла до гарячого, а тільки навпаки.*

Зміст цього постулату цілковито очевидний. Мимовільний перехід тепла від більш нагрітого тіла до більш холодного проходить до тих пір, поки температури не зрівняються і не наступить теплова рівновага.

2. *В ізольованих термодинамічних системах ентропія процесів, що відбуваються спонтанно, завжди зростає ( $dS > 0$ ).*

3. *Можна записати об'єднаний вираз 1-го та 2-го начал термодинаміки:*

$$TdS \geq dU + dA$$

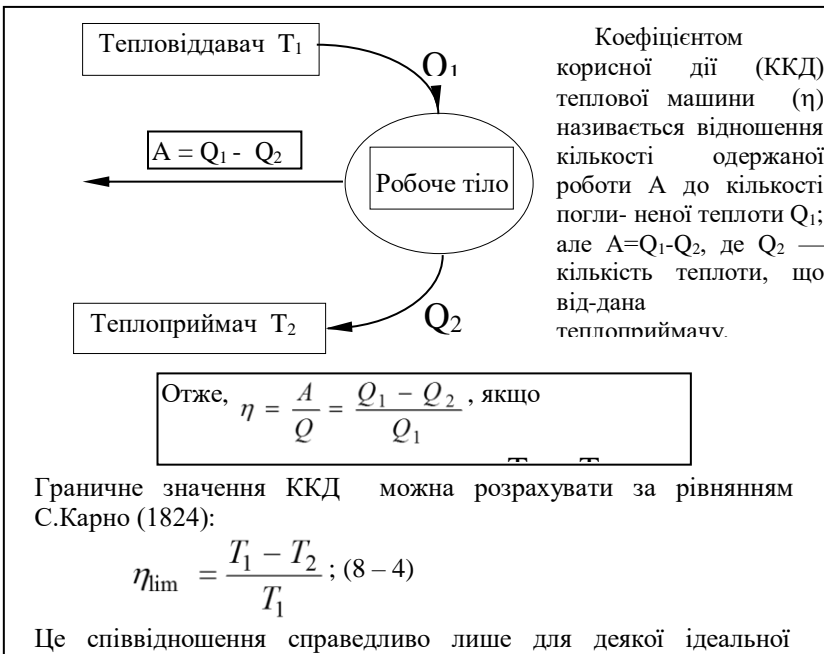
Це рівняння є об'єднаним математичним виразом I-го та II-го начал термодинаміки.

4. Неможливо побудувати таку машину (вічний двигун другого роду), вся дія якої зводилася б до виконання роботи і охолодження теплового джерела (формулювання Кельвіна і Планка).

Якщо вдалося б побудувати таку теплову машину, яка б повністю перетворювала тепло в роботу, то така машина фактично стала б вічним двигуном другого роду (перпетуум мобіле 2 роду).

Принцип дії такої теплової машини можна уявити за допомогою схеми, що наведена нижче.

### Характеристичні функції та термодинамічні потенціали.



**ККД теплової машини залежить тільки від температур тепловіддавача та теплоприймача і не залежить від їх**

Ми бачили, що зміна ентропії в оборотних і необоротних процесах ( $dS \geq \Delta Q / T$ ) дає нам інформацію про можливість спонтанного перебігу процесів лише в певному заданому напрямку, тобто характер зміни ентропії показує напрямок і межу перебігу самодовільного процесу в ізольованих системах. В ізольованих системах можуть відбуватися лише процеси, що супроводжуються зростанням ентропії. В інших умовах можна використовувати інші термодинамічні функції, які здатні визначати напрямок самодовільних процесів.

Функції стану системи, зменшення яких у рівноважних процесах, що відбуваються при сталому значенні двох відповідних параметрів системи ( $T$  і  $V$  /в ізохорно-ізотермічному процесі/,  $T$  і  $P$  /в ізобарно-ізотермічному процесі/,  $S$  і  $V$ ,  $S$  і  $P$  та інших) дорівнюють повній роботі системи за відрахуванням роботи проти зовнішнього тиску, одержали назву термодинамічних потенціалів. Термодинамічні потенціали називають також характеристичними функціями, бо вони є такими функціями стану системи, за допомогою яких, а також їх похідних, можна визначити (охарактеризувати) термодинамічні властивості системи.

Термодинамічні функції, які визначають напрямок самодовільного перебігу процесу в певних умовах, називають термодинамічними потенціалами. Зокрема, до термодинамічних потенціалів належать ізобарно-ізотермічний  $G=U+PV-TS$  та ізохорно-ізотермічний  $F=U-TS$  потенціали.

### ***Вільна енергія та хімічна спорідненість. Максимальна корисна робота***

З 1-го та 2-го законів термодинаміки  $TdS \geq dU + dA$  можна уявити, що робота даного процесу є максимально можлива робота  $A_{\text{макс}}$ , одержання якої не суперечить законам термодинаміки. Її можна розглядати як таку, що складається з двох частин: максимально корисної роботи  $A_{\text{макс}}^1$  (це може бути, наприклад, робота намагнічування чи електризації та

інші) і роботи, що витрачається для нагрівання і розширення системи  $A=P \cdot \Delta V$  (її називають також механічною роботою), тобто

$$A_{\text{макс}} = A_{\text{макс}}^1 + P \cdot \Delta V.$$

Тоді при ізобарно-ізотермічних умовах проведення процесу знайдемо:

$$(dA_{\text{макс}})_{P,T} = (dA_{\text{макс}}^1)_{P,T} + PdV \leq TdS - dU.$$

Звідси максимально корисна робота ізобарно-ізотермічного процесу може бути визначена:

$$(dA_{\text{макс}}^1)_{P,T} \leq TdS - dU - PdV$$

Після інтегрування одержимо:

$$(A_{\text{макс}}^1)_{P,T} = -\Delta [U + PV - TS] = -\Delta G,$$

тобто максимально корисна робота ізобарно-ізотермічного процесу дорівнює зменшенню деякої термодинамічної функції **G**.

$$\mathbf{G=U+PV-TS}$$

Термодинамічна функція  $\mathbf{U+PV-TS=H-TS=G}$  була вперше введена американським фізиком Д.У. Гіббсом і тому називається енергією, або потенціалом Гіббса чи ізобарно-ізотермічним потенціалом.

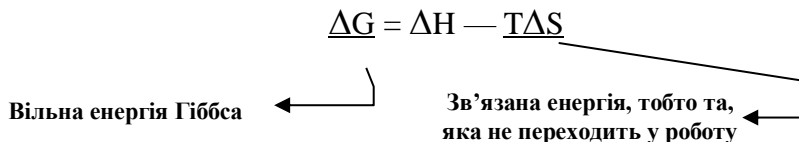
Аналогічно німецький фізик Г.Гельмгольц вивів вираз для термодинамічного процесу, що відбувається в ізохорно-ізотермічних умовах, і запропонував нову термодинамічну функцію (потенціал Гельмгольця)  $\mathbf{F=U-TS}$ . Зменшення цієї функції характеризує максимально корисну роботу, що можна одержати в ізохорно-ізотермічних умовах. Оскільки в цих умовах не відбувається розширення газу максимальна корисна робота ізохорно-ізотермічного процесу дорівнює максимальній роботі:

$$(A_{\text{макс}}^1)_{P,V} = (A_{\text{макс}})_{P,V} = -\Delta F.$$

За своїм змістом потенціал Гельмгольця ( $\mathbf{F = U - TS}$ ) виражає частину внутрішньої енергії, яку можна перетворити в

корисну роботу. В свою чергу добуток  $TS$  (або  $TdS$ ) — ентропійний компонент — виражає ту частину внутрішньої енергії, яку не вдається використати для одержання корисної роботи. Зміна  $TS$  характеризує ту частину внутрішньої енергії, що розсіюється в навколишнє середовище. Тому  $TS$  називають зв'язаною енергією. Ту частину внутрішньої енергії ( $F=U-TS$ ), яку можна використати для одержання максимальної роботи, було названо вільною енергією. При ізобарно-ізотермічному процесі відповідно цю функцію вільної енергії виконує ізобарно-ізотермічний потенціал, чи потенціал Гіббса  $G$ .

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$



*Вільна енергія Гіббса показує ту частину зміни ентальпії, яку можна використати для виконання корисної роботи. Будь-який хімічний процес при постійному тискові і температурі відбувається у напрямку одержання максимальної корисної роботи або зменшення величини ізобарно-ізотермічного потенціалу.*

Аналогічно для енергії Гельмгольца одержимо рівняння

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Ці рівняння для  $\Delta G$  і  $\Delta F$  відомі як рівняння Гіббса - Гельмгольца. Можна виразити це рівняння інакше:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \text{ або } A'_{\text{макс}} = -\Delta H + T\left(\frac{\partial A'_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_p ,$$

(8—11)

тобто  $A'_{\text{макс}} = \bar{Q}_p + T\left(\frac{\partial A'_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_p$

Системи, які не здійснюють корисну роботу, одержали назву простих систем.



## *Максимальна корисна робота як міра хімічної спорідненості*

Щоб керувати хімічними реакціями, треба знати не тільки умови їх перебігу, склад вихідної суміші, але і ступінь хімічної спорідненості між речовинами. Найважливішою властивістю максимальної корисної роботи є те, що вона може служити мірою хімічної спорідненості, як це було встановлено Я.Вант-Гоффом.

Раніше вважалося, що мірою хімічної спорідненості може бути тепловий ефект хімічної реакції — зміна ентальпії (Томсон, 1853; Бертло, 1867). Але це суперечить тому факту, що є чимало реакцій, які відбуваються з поглинанням теплоти (ендотермічні). Це припущення суперечить також наявності оборотних реакцій, які можуть проходити як у прямому напрямку, так і в зворотному, тобто в напрямку екзотермічної або ендотермічної реакцій. Порівняння різних речовин за їх здатністю взаємодіяти один з одним можливо лише для певних умов. Як такі стандартні умови були прийняті парціальні тиски (або леткості) і концентрації (або активності) рівні одиниці для речовин, які беруть участь у реакції при постійній температурі. Кількісною мірою хімічної спорідненості між елементами визнали стандартні ізобарні та ізохорні потенціали реакцій. Зменшення термодинамічних потенціалів визначає здатність речовин реагувати одне з одним. Це означає, що хімічна реакція може йти в прямому напрямку в тому випадку, якщо її максимальна робота має позитивне значення:

$$A_{p \text{ макс}} > 0, A_{v \text{ макс}} > 0$$

Якщо максимальна робота дорівнює нулю:  $A_{p \text{ макс}} = 0, A_{v \text{ макс}} = 0$ , то це означає, що в системі встановлена динамічна рівновага, коли одночасно здійснюються реакції як в прямому, так і в зворотному напрямках. В цьому стані система ніякої роботи не виконує. При  $A_{p \text{ макс}} < 0, A_{v \text{ макс}} < 0$  самодовільно може відбуватися тільки зворотна реакція.

### 1.3.4. Хімічна рівновага

#### *Хімічна рівновага, ознаки істинної хімічної рівноваги*

Більшість хімічних реакцій є оборотними, тобто здійснюються водночас як у прямому, так і в зворотному напрямках. Швидкість прямої реакції спочатку значно перевищує швидкість зворотної. Але по мірі накопичення продуктів реакції швидкість зворотної реакції зростає і при певних умовах наближається до швидкості прямої. Коли швидкість прямої реакції досягає величини швидкості зворотної, настає **хімічна рівновага**.

Хімічна рівновага визначається такими характерними ознаками:

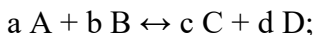
- *Вона рухома, динамічна. Будь-яка найменша зміна зовнішніх умов, або концентрацій рівноважних речовин, відповідно зміщує стан рівноваги.*

- *Стан хімічної рівноваги може бути досягнутий як з боку прямої, так і зворотної реакції.*

- *Каталізатор не може зміщувати хімічну рівновагу, а лише сприяє більш швидкому її досягненню, він не впливає на кількісний вихід продуктів реакції.*

#### **Закон діючих мас. Константа рівноваги, способи її вираження**

Якщо здійснюється будь-який оборотний хімічний процес, то:



$$V_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$$V_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Оскільки в стані хімічної рівноваги швидкості прямої та оберненої реакцій мають однакові значення ( $V_1 = V_2$ ), то:

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d ;$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} ; \quad 98$$

$k_1$  ,  $k_2$  - це константи швидкостей хімічних реакцій. Вони залежать від природи реагуючих речовин і температури, але не залежать від концентрацій реагуючих речовин. Їх відношення  $K_c = k_1/k_2$  має назву *константи хімічної рівноваги*. Константа хімічної рівноваги – стала, яка кількісно характеризує стан хімічної рівноваги. Константа рівноваги не залежить від концентрації речовин, тиску, присутності каталізатора, температури, природи реагуючих речовин і природи розчинника. Константа хімічної рівноваги характеризує вихід продуктів реакції при заданих умовах: чим більша величина константи, тим більший вихід продуктів оберненої реакції.

*Таким чином, у стані хімічної рівноваги відношення добутку концентрації продуктів реакції до добутку концентрації вихідних речовин є величиною сталою, яка має назву константи хімічної рівноваги.*

Це співвідношення відоме як *закон діючих мас* для хімічної рівноваги, що був установлений норвезькими професорами Гюльдбергом і Вааге в 1867р. Обидва вчені не тільки сформулювали закон, але й дослідили умови рівноваги.

Якщо реакційна система містить переважно реагенти А і В, стан рівноваги зміщується вліво ( $\leftarrow$ ), значення константи рівноваги дуже мале. Навпаки, якщо реакційна система містить переважно продукти С і D, положення рівноваги зміщується вправо ( $\rightarrow$ ), константа має значну величину.

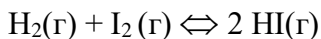
Константа хімічної рівноваги - це безрозмірна величина. Вона не залежить від концентрацій реагуючих речовин і змінюється із зміною температури.

**Значення закону діючих мас.** За допомогою закону хімічної рівноваги можна розраховувати величини констант хімічної рівноваги, вихідні концентрації реагуючих речовин, а також концентрації продуктів і вихідних речовин у стані хімічної рівноваги (рівноважні концентрації).

Зрозуміло, що вихід (кількість продукту оборотної реакції, що утворюється за даних умов до моменту, коли настає

рівновага) не може перевищувати тієї кількості продукту, що утворюється на момент рівноваги.

У випадку реакцій між газами концентрацію кожного з них можна замінити парціальним тиском, тоді для реакції.



$$K_P = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$$

$K_c$  і  $K_p$  – відповідні константи рівноваги, що виражені через концентрації реагентів і продуктів або через парціальний тиск компонентів.

**Зміщення хімічної рівноваги** — це перехід з одного рівно-важного стану до іншого.

Зв'язок між величинами  $K_c$  і  $K_p$  встановлюється, виходячи із закону газового стану Клапейрона - Менделєєва:

$$PV = nRT, \text{ звідси } P = \frac{n \cdot RT}{V} = c R T.$$

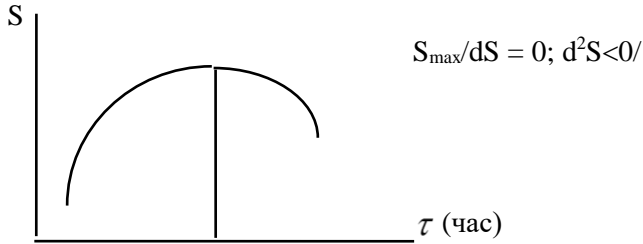
$K_p = K_c (RT)^{[(a+b)-(c+d)]}$ $= K_c (RT)^{\Delta n}$	$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$
$K_p$ має постійне значення для кожної температури	$K_c$ також має постійне значення для кожної температури

### ***Термодинамічний опис хімічної рівноваги*** ***Термодинамічні потенціали і хімічна рівновага.***

*Хімічна рівновага — це такий стан термодинамічної хімічної системи, коли прямий та зворотний хімічні процеси йдуть з однаковими швидкостями. Стан системи не змінюється у часі при сталості зовнішніх параметрів.*

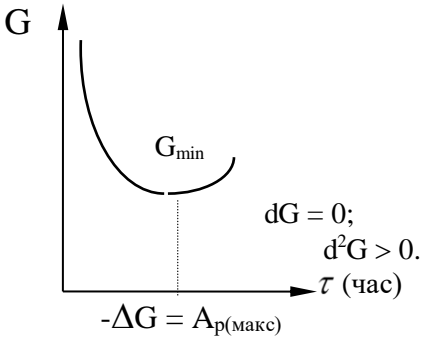
Якщо процес здійснюється в ізольованій системі він супроводжується збільшенням ентропії. До моменту

досягнення системою стану хімічної рівноваги ентропія системи досягає максимального значення.

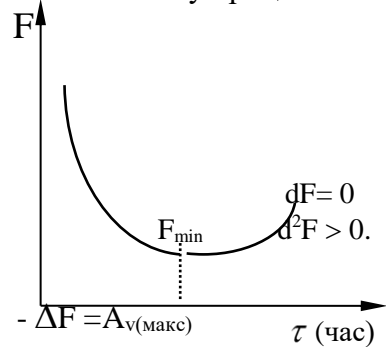


Самодовільний процес у термодинамічній системі завжди супроводжується досягненням системою мінімального значення ізобарно-ізотермічного або ізохорно-ізотермічного потенціалів (тобто за умовою виконання системою максимальної корисної роботи). Можливість хімічної реакції та її напрямлення визначаються ізобарним потенціалом (енергією Гіббса). Цей потенціал можна розглядати як «рушійну силу» хімічної реакції в ізобарно-ізотермічних процесах. Аналогічне значення має ізохорний потенціал в ізохорно-ізотермічних процесах.

Зміна ізобарного потенціалу в мимовільному процесі



Зміна ізохорного потенціалу в мимовільному процесі



Таким чином, система прагне спонтанно перейти в рівноважний стан, зменшуючи сумарну величину ізобарно-ізотермічного (або ізохорно-ізотермічного) потенціалу.

Спонтанно відбуваються лише ті процеси, які супроводжуються зменшенням величини ізобарно-ізотермічного потенціалу ( $\Delta G < 0$ ). Зокрема, ( $\Delta G$ ) може мати негативне значення, якщо зміна ентальпії ( $\Delta H$ ) має негативне значення (екзотермічний процес), а ентропійний фактор ( $T\Delta S$ ) зростає або за своєю абсолютною величиною не перевищує ( $\Delta H$ ). Термодинамічні функції  $U$ ,  $H$ ,  $F$  і  $G$  використовуються як критерії мимовільного перебігу процесів у певному напрямку. Так, зокрема, якщо процес мимовільного переходу системи з вихідного стану (1) до кінцевого (2) здійснюється при сталих тискові і температурі, критерієм напрямку процесу є зміна  $dG$ . Якщо  $dG$  має негативну величину ( $dG = G_2 - G_1 < 0$ , то мимовільний /спонтанний/ процес можливий). Таким чином мимовільний процес відбувається завжди в напрямку зменшення енергії Гіббса. Нижче наведена таблиця, яка показує деякі термодинамічні функції, які можуть бути критеріями переходу термодинамічних систем до рівноважного стану. Тому ці термодинамічні функції називають термодинамічними потенціалами.

Назва потенціалу	Умови застосування	Умови мимовільного перебігу процесу	Умови термодинамічної рівноваги
Внутрішня енергія $U$	$V, S = \text{const}$	$\Delta U < 0$	$\Delta U = 0$
Ентальпія $H$	$P, S = \text{const}$	$\Delta H < 0$	$\Delta H = 0$
Енергія Гельмгольца $F$	$V, T = \text{const}$	$\Delta F < 0$	$\Delta F = 0$
Енергія Гіббса $G$	$P, T = \text{const}$	$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$

### ***Рівняння ізотерми, ізобари та ізохори хімічної реакції***

Максимальна робота може бути розрахована виходячи з рівняння, що пов'язує максимальну роботу з константою рівноваги і вихідними концентраціями (парціальними тисками) реагуючих речовин. Це рівняння Вант-Гоффа має назву рівняння ізотерми хімічної реакції. Для процесів, що

відбуваються при постійному об'ємі, його можна записати таким чином:

### **Рівняння ізотерми хімічної реакції**

$$A_{\text{макс}}^V = -\Delta F = RT \left( \ln K_c - \ln \frac{C'_c \cdot C'_d}{C'_a \cdot C'_b} \right).$$

Для процесів при постійному тискові замість концентрації належить підставити парціальні тиски:

$$A_{\text{макс}}^P = -\Delta G = RT \left( \ln K_c - \ln \frac{P'_c \cdot P'_d}{P'_a \cdot P'_b} \right),$$

де  $K_c$  - константа рівноваги, що визначена за даними рівноважних концентрацій;  $K_p$  - константа рівноваги, що визначена за даними рівноважних парціальних тисків;  $C'_c, C'_d, C'_a, C'_b$  - початкові (нерівноважні) концентрації вихідних речовин;  $P'_c, P'_d, P'_a, P'_b$  — початкові (нерівноважні) парціальні тиски реагуючих речовин.

З рівняння ізотерми реакції можна одержати рівняння ізобари та ізохори для умови незалежності відповідно парціальних тисків або концентрацій від температури.

#### **Рівняння ізобари хімічної реакції**

#### **Рівняння ізохори хімічної реакції**

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Ці рівняння встановлюють зв'язок між константою рівноваги і тепловим ефектом при постійному тискові (рівняння ізобари) або при постійному об'ємі (рівняння ізохори).

### **Принцип Ле-Шательє**

Аналіз рівнянь ізохори або ізобари показує, що при підвищенні температури рівновага зміщується в напрямку ендотермічного процесу, як це впливає із загального принципу зміщення динамічної рівноваги — *принципу Ле-Шательє-Брауна*:

*Якщо змінити одну з умов, за якими в системі встановилася рівновага, то положення рівноваги зміститься у напрямку того процесу, який послаблює ефект зробленої дії.*

Тобто кожного разу, коли на систему здійснюється зовнішній вплив (змінюється температура, тиск, підвищується або зменшується концентрація речовин, які присутні в рівноважній хімічній системі і т.п.), то рівновага зміщується в напрямку того із процесів, який протидіє цьому впливу. Так, підвищення температури викликає зміщення рівноваги у бік процесу, що відбувається з поглинанням теплоти, а зниження температури – у бік процесу, що відбувається з виділенням теплоти. Підвищення тиску зміщує рівновагу у бік процесу, який відбувається із зменшенням об'єму, а зменшення тиску – в бік процесу, який відбувається із збільшенням об'єму. Збільшення концентрації одного із компонентів системи веде до зміщення рівноваги в напрямі, при якому концентрація цього компонента зменшується.

Принцип Ле-Шательє можна пояснити за допомогою такої схеми:

Тиск (P) зменшується ↓	Рівновага зміщується у бік збільшення об'єму реагуючої системи
Тиск (P) підвищується ↑	Рівновага зміщується у бік зменшення об'єму реагуючої системи
Температура (T) зменшується ↓	Рівновага зміщується у бік екзотермічної реакції
Температура (T) збільшується ↑	Рівновага зміщується у бік ендотермічної реакції
Концентрація одного із реагентів зменшується ↓	Рівновага зміщується у бік зворотної реакції
Концентрація одного із реагентів збільшується ↑	Рівновага зміщується у бік прямої реакції



Цей принцип можна проілюструвати на прикладі рівноважної системи синтезу аміаку:



При підвищенні температури рівновага зміщується у бік зворотної (ендотермічної) реакції, тобто вліво. При підвищенні тиску рівновага зміщується у бік прямої реакції, яка приводить до зменшення кількості молекул в одиниці об'єму, тобто до зниження тиску. При збільшенні концентрації азоту рівновага зміщується у бік прямої реакції, яка приводить до зменшення концентрації азоту. Каталізатор не впливає на хімічну рівновагу, бо однаково впливає на швидкість прямої і зворотної реакцій.

### *Рівняння Гіббса—Гельмгольца*

Рівняння Гіббса-Гельмгольца пов'язують максимально корисну роботу процесу, що є мірою хімічної спорідненості, з тепловим ефектом реакції або фізико-хімічного процесу:

$$1. A'_{\text{макс}} = \bar{Q}_p + T \left( \frac{\partial A'_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_p$$

$$2. A_{\text{макс}} = \bar{Q}_V + T \left( \frac{\partial A_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_V$$

Рівняння Гіббса — Гельмгольца показують, що максимальна робота (а у випадку ізобарних процесів максимально корисна робота) не дорівнює тепловому ефекту реакції. В рівняннях Гіббса-Гельмгольца величини  $A_{\text{макс}}$  і  $\bar{Q}$  характеризують різні способи проведення процесу. Лише максимальна корисна робота з точки зору хімічної термодинаміки є правильною мірою хімічної спорідненості.

Практичне значення рівнянь Гіббса-Гельмгольца в тому, що, зокрема, з їх допомогою можна розрахувати  $\Delta\text{H}$  процесу,

знаючи  $A'_{\text{макс}}$ , або  $\Delta G$ , а також відповідно за величиною  $A'_{\text{макс}}$ , можна знайти  $\Delta U$ .

Протилежне завдання — визначити  $\Delta G$  за величиною  $\Delta H$  або знайти  $\Delta F$  за величиною  $\Delta U$  - потребує інтегрування, при цьому з'являється додаткова величина — константа інтегрування, знаходження якої викликає іноді значні труднощі.

### ***Зв'язок константи рівноваги зі зміною енергії Гіббса***

**при T**

$$\Delta G^{\circ}_T = -2.3 RT \lg K_T$$

**при T = 298 K**

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -5.69 \lg K_{298}$$

(в кДж/моль)

Рівновага зміщена праворуч	$K > 1$	$\lg K > 0$	$\Delta G^{\circ}_{298} < 0$
Рівновага зміщена ліворуч	$K < 1$	$\lg K < 0$	$\Delta G^{\circ}_{298} > 0$

Таким чином, одне з найважливіших завдань теоретичної хімії — розрахунок константи рівноваги тієї чи іншої реакції при будь-яких умовах — повністю вирішується на основі тільки термодинамічних властивостей речовин, а саме стандартних ентальпій утворення, стандартних ентропій і температурних залежностей теплоємностей.

## 1.4. ВЧЕННЯ ПРО ГЕТЕРОГЕННІ (ФАЗОВІ) РІВНОВАГИ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

### 1.4.1. Однокомпонентні системи

Залежно від зовнішніх умов, речовина може існувати в різних фазах, які відповідають її агрегатним станам. Вода у природі перебуває або в твердому, рідкому чи газовому станах. Перехід речовини з одного стану до іншого називається фазовим переходом: наприклад, випаровування, плавлення, кристалізація, конденсація і т.п. Такий перехід відбувається до встановлення фазової рівноваги. Як правило, термодинамічна система, яка досягає фазової рівноваги, одночасно перебуває і в стані хімічної рівноваги. У третій главі вже розглядалося загальне уявлення про гомогенні і гетерогенні системи. Вчення про гетерогенну або фазову рівновагу спирається на висновки і методи хімічної термодинаміки. Розглянемо основні поняття вчення про (фазову) рівновагу.

➤ **ФАЗА.** *Під фазою розуміють сукупність однорідних частин системи чи фізично однорідну (гомогенну) частину гетерогенної системи, яка має однаковий склад, однакові структуру, фізичні, хімічні та термодинамічні властивості і відокремлена від інших частин поверхнею розділу.* На межі розділу двох фаз завжди різко (стрибком) змінюються властивості системи. Наприклад, гомогенна система – суміш газів водню, азоту та аргону – є однофазною; система рідкий бром – пари бромової пари має дві фази, а гетерогенна система – лід - рідка вода - водяна пара – є трифазною. Поняття “фаза” не ідентичне поняттю “агрегатний стан”. В одній системі можуть існувати одночасно частини, які перебувають в одному агрегатному стані і утворюють різні фази: наприклад, дві рідини, які не змішуються одна з одною (вода - бензол), або різні кристалічні речовини, що перебувають в рівновазі з насиченим розчином.

□ **Фазові переходи.** Рівноваги у гетерогенних системах, у яких не відбувається хімічна взаємодія між

компонентами, а здійснюються лише *фазові переходи*, тобто процеси переходу компонентів з однієї фази до іншої, які супроводжуються різкою зміною властивостей (стрибком), називаються *фазовими рівновагами*.

Розрізняють *фазові переходи 1-го і 2-го роду*.

- *Фазові переходи 1-го роду* супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти і зміною об'єму системи (випаровування, плавлення, поліморфні перетворення, процеси конденсації, кристалізації, сублимації, розчинення тощо). У системах, в яких відбуваються ці переходи, спостерігаються стрибкоподібні зміни ентропії і об'єму при переході речовини з однієї фази в іншу, але однакові значення ізобарних потенціалів. Для фазових перетворень характерно, що термодинамічні рівноважні переходи відповідають рівнянню Клаузіуса - Клапейрона:

$$L = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) ,$$

де  $L$  (або  $\Delta H$ ) – молярна теплота (ентальпія) фазового перетворення;

$V_1$  і  $V_2$  – молярні об'єми системи в початковому (1) і кінцевому (2) фазових станах при рівноважних фазових перетвореннях.

- *Фазові переходи 2-го роду* не супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти чи зміною об'єму системи (наприклад, перехід рідкого гелію в надтекучий стан).

Газоподібний стан речовини в умовах рівноваги газової фази з рідиною або кристалами тієї ж самої речовини називається насиченою парою.

Таким чином, фазові рівноваги – це гетерогенні рівноваги, які встановлюються між різними фазами однієї системи:

рідина ↔ пара  
тверда речовина ↔ пара  
тверда речовина ↔ рідина.

Фазовий перехід газу у рідкий або кристалічний стани прийнято називати *конденсацією*.

*Процес пароутворення – це перехід рідини у газоподібний стан або пару. Протилежний пароутворенню процес переходу газу у рідкий стан є зріджуванням.*

Процес пароутворення не тільки з поверхні рідини, але і в усьому об'ємі називають *кипінням*. Під час кипіння тиск насиченої пари над рідиною дорівнює зовнішньому (атмосферному) тискові. Перехід рідини у кристалічний стан називається *кристалізацією чи твердінням*. Процес переходу речовини з кристалічного стану у рідкий є *плавленням*.

*Сублімацією* називають перехід речовини з кристалічного стану безпосередньо у газоподібний. Протилежний процес переходу речовини з газоподібного стану у кристалічний називають *десублімацією*.

Вивчаючи фазові рівноваги, необхідно вміти визначити число компонентів у гетерогенній системі.

➤ ***Простий компонент або складова частина.*** Компонентом називається *хімічно однорідна складова частина системи, тобто індивідуальна хімічна речовина, яка може бути виділена з неї та існувати тривалий час в ізольованому стані*. Складовими системи можуть бути прості речовини, наприклад, натрій, хлор або сіль (NaCl); але іони  $\text{Na}^+$  чи  $\text{Cl}^-$  не можна вважати складовими частинами, бо вони не можуть існувати окремо в ізольованому вигляді. Трифазна гетерогенна система /лід – рідка вода – водяна пара/ складається з одного компонента – води. У насиченому розчині хлориду натрію іони натрію і хлору, які виникають внаслідок електролітичної дисоціації, не розглядаються як компоненти, оскільки не можуть бути виділені з розчину та існувати як окремі речовини.

➤ ***Найменша кількість компонентів (складових частин) системи, яка достатня для утворення всіх її фаз, називається числом незалежних компонентів.*** Поняття складова частина і

незалежний компонент збігаються, якщо в системі не відбуваються хімічні взаємодії (реакції), які можуть викликати утворення нових речовин. Хімічні реакції накладають на складові частини системи певні кількісні зв'язки. Якщо в системі між компонентами відбуваються хімічні реакції, то число незалежних компонентів  $K_n$  дорівнює загальному числу компонентів (числу складових частин системи)  $K_x$  мінус число хімічних реакцій  $x$ , що протікають у даній системі за даних умов (температура і тиск):

$$K_n = K_x - x$$

Наприклад, гетерогенна система  $[2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}]$  складається з трьох основних частин (трьох фаз) і двох незалежних компонентів, оскільки в системі протікає одна хімічна реакція.

Систему, в якій не відбувається хімічна реакція, називають *фізичною*.

### ***Число ступенів свободи.***

➤ *Число ступенів свободи  $S$  дорівнює числу умов (температура, тиск, концентрація), які можна довільно змінювати (до певних меж), не змінюючи при цьому числа чи виду фаз системи.*

Наприклад, змінюючи температуру і концентрацію (до певної межі) ненасиченого розчину, ми не змінимо кількості фаз у системі. Отже, ненасичений розчин є однофазною системою з двома ступенями свободи. А рівновага в гетерогенній системі /лід — вода — водяна пара/ існує лише при певних заданих умовах. Незначна зміна одного із параметрів призведе до зникнення однієї з фаз. Таким чином, дана гетерогенна система не має жодного ступеня свободи.

### ***Умови встановлення гетерогенної рівноваги***

➤ При встановленні гетерогенних (фазових) рівноваг, тобто при фазових перетвореннях, відбувається вирівнювання термодинамічних і хімічних потенціалів.

➤ Умовою існування в рівновазі окремих фаз є рівність хімічних і термодинамічних потенціалів кожного компонента в кожній із фаз, а також однакові значення парціального тиску насиченої пари кожного компонента над рівноважними фазами. Наприклад, стан рівноваги між кригою і рідкою водою можливий лише за однаковим тиском насиченої водяної пари над ними. У випадку неоднакового тиску фаза, над якою більший тиск насиченої пари, зникає.

Тобто в усіх фазах рівноважної гетерогенної системи температура і тиск однакові. Якщо позначати нижніми індексами компоненти системи, а верхніми – фази, можна для рівноваги за наявності  $n$  компонентів і  $k$  фаз записати такі рівняння:

$$T^I = T^{II} = T^{III} = \dots = T^k$$

$$p^I = p^{II} = p^{III} = \dots = p^k$$

Ці рядки являють собою рядки тотожності, оскільки тиск і температура є незалежними перемінними, які визначають стан системи.

Дуже важливий фізичний смисл має т. зв. *хімічний потенціал*  $\mu$ , який відображає внесок кожного компонента системи у внутрішню енергію системи і фактично дорівнює частинній похідній ізохорного потенціалу  $\partial F$  за масою  $i$ -го компонента при сталому значенні величин об'єму і температури системи та мас інших компонентів:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T / n}, \text{ тобто } dF = \sum \mu_i dn_i.$$

Аналогічно знайдемо, що при сталому значенні величин тиску і температури:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T / n}.$$

У випадку фазової рівноваги хімічні потенціали кожного компонента у кожній фазі однакові. Тобто для кожного компонента системи можна скласти рівняння для хімічних потенціалів кожного компонента (нижній індекс) у кожній фазі (верхній індекс):

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^k$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^k$$

.....

$$\mu_n^I = \mu_n^{II} = \mu_n^{III} = \dots = \mu_n^k$$

Ці рядки рівнянь не тотожні, оскільки хімічний потенціал одного і того ж самого компонента в різних фазах можна описати різними функціями концентрацій, температури і тиску.

Ми бачимо, що хімічний потенціал є функцією не тільки температури і тиску, але і концентрацій кожного компонента.

Гетерогенна рівновага встановлюється за умовою рівних значень термодинамічних (хімічних) потенціалів кожного компонента в кожній фазі, а також, якщо тиск насиченої пари кожного компонента над кожною фазою буде однаковими.

### ***Правило фаз Гіббса та розрахунок числа ступенів свободи. Класифікація гетерогенних систем***

#### **ПРАВИЛО ФАЗ ГІББСА**

Число ступенів свободи можна визначити з рівняння, яке термодинамічно вивів у 1886р. американський фізик Дж.У. Гіббс. Воно отримало назву *правила фаз Гіббса*. Це правило встановлює, за яких умов (концентрація речовин, тиск, температура та ін.) гомогенні частини системи перебувають між собою в стані рівноваги.

*“Число ступенів свободи (С) гетерогенної термодинамічної системи, яка перебуває у стані фазової рівноваги, дорівнює числу незалежних компонентів (К) мінус число фаз (Ф) плюс загальне число зовнішніх факторів (n), які впливають на фазову рівновагу”*

$$C = K + n - \Phi,$$



де  $n$  – кількість зовнішніх факторів, які визначають стан термодинамічної фазової рівноваги. Як правило, якщо в системі присутні газ або пара, на стан системи впливають тиск та температура ( $n=2$ ). Для такого випадку правило фаз Гіббса має вигляд:

$$\begin{aligned}\Phi + C &= K + 2, \\ \text{або } C &= K - \Phi + 2\end{aligned}$$

Для конденсованих систем, що складаються лише з рідких і твердих фаз, рівняння Гіббса матиме вигляд:

$$\Phi + C = K + 1.$$

У даному випадку не враховується тиск, оскільки він не впливає на рівновагу між рідкими та твердими фазами.

Якщо у системі і тиск, і температура мають сталі значення ( $n=0$ ), то  $C = K - \Phi$ .

Правило фаз Гіббса було застосоване для вивчення різних гетерогенних систем М.С. Курнаковим, який розробив новий метод дослідження – фізико-хімічний аналіз (фізико-хімічний аналіз Курнакова).

### ***Класифікація гетерогенних систем***

Гомогенні та гетерогенні системи класифікують:

- ◆ за числом фаз – як однофазні, двофазні, трифазні і т.д.;
- ◆ за числом незалежних компонентів системи – як однокомпонентні, двокомпонентні /бінарні чи подвійні/, трикомпонентні /потрійні/ і т.д.;
- ◆ за числом ступенів свободи – як інваріантні або безваріантні ( $C=0$ ), моноваріантні або одноваріантні ( $C=1$ ), біваріантні або двохваріантні ( $C=2$ ) і т.д.

### ***Діаграма стану води. Умови замерзання та кипіння води***

Для визначення рівноваги у гетерогенних системах викорис-товують діаграми стану або фазові діаграми, які виражають залежність стану системи (фазових рівноваг у ній) від зовнішніх умов або від складу системи. Діаграми стану, що

побудовані за відповідними дослідними даними, дають змогу характеризувати стан різноманітних систем за певних умов.

Оскільки стан рівноваги в однокомпонентних системах визначається двома ступенями вільності (температура, тиск), то діаграму стану таких систем будують у координатах тиск – температура. Діаграма стану води зображена на мал. 10 - 1.

Крива ОС показує залежність тиску насиченої пари рідкої води від температури пароутворення. *Тиском насиченої пари називається рівноважний тиск, який створюється при  $T=const$  певною кількістю речовини у закритій посудині, яка не вміщує сторонні гази.* Якщо при різних температурах вимірювати тиск пари над рідкою речовиною, то результати вимірювань дають криву пароутворення або кипіння, яка характеризує фазову рівновагу *рідина ↔ пара*. Крива пароутворення знизу обмежена ділянкою метастабільного стану переохолодженої води, а згори – критичною точкою абсолютного кипіння. У критичній точці зникає різниця між рідиною і паром речовини. Ця точка відповідає критичним тискові і температурі. Критична температура – це така найвища температура, за якої пару ще можна перетворити на рідину, якщо підвищувати тиск. Критичний тиск – це такий тиск, який необхідно надати для зрідження пари при критичній температурі.

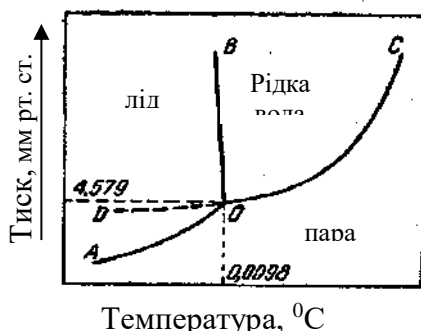


Рис. 1.16. Діаграма стану води

Крива ОА – відображає залежність насиченої пари льоду від температури, тобто визначає умови фазових перетворень і фазової рівноваги *кристал ↔ пара*. Її можна розглядати як криву сублімації. Крива сублімації своєю загальною формою подібна кривій пароутворення. Верхньою межею її є точка плавлення. Ця ж крива ОА може характеризувати і протилежний процес переходу *пара ↔ лід*. Крива ОВ показує залежність температури замерзання води від зовнішнього тиску (крива кристалізації або тверднення), тобто ця крива характеризує оборотну фазову рівновагу *рідина ↔ лід*. Протилежний процес переходу льоду у рідкий стан називається плавленням. Криві ОА, ОВ і ОС ділять усе поле діаграми на три фазові поля – поля твердої фази, рідкої і пароподібної. Точка на кожному фазовому полі характеризує однофазову систему, що має два ступені вільності. У даному випадку можна змінювати до певних меж температуру і тиск, що не призведе до зміни кількості чи виду фаз системи.

Лінії ОА, ОВ і ОС, що поділяють фазові поля на діаграмі, являють собою двофазний стан води. Кожна із цих ліній характеризує рівновагу між двома фазами. Причому, в кожній точці на цих лініях система моноваріантна, тобто в даному випадку, щоб не змінити числа чи виду фаз, можна змінювати (до певних меж) лише один із параметрів – температуру або тиск.

Аналітично рівновага двох фаз у однокомпонентній системі і напрямок кривих кипіння і сублімації визначаються термодинамічним рівнянням Клаузіуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)},$$

де  $\Delta H$  - теплота рівноважного фазового перетворення при температурі  $T$  і тискові  $P$ ;  $V_1$  і  $V_2$  - мольні об'єми співіснуючих фаз. Якщо застосувати рівняння Клаузіуса-Клапейрона до процесів пароутворення (тобто для рівноваги *рідина ↔ пара*, коли можна нехтувати об'ємом рідини у

порівнянні з об'ємом пари) рівняння Клаузіуса-Клапейрона спрощується і набуває такого вигляду:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{випар}}}{RT^2},$$

де  $\Delta H_{\text{випар}}$  – мольна теплота випаровування рідкої речовини.

Це рівняння також називають рівнянням Клаузіуса-Клапейрона. Його застосовують і для вивчення рівноваги тверда фаза - пара, якщо  $\Delta H_{\text{випар}}$  замінити на  $\Delta H_{\text{субл}}$  – теплоту сублімації.

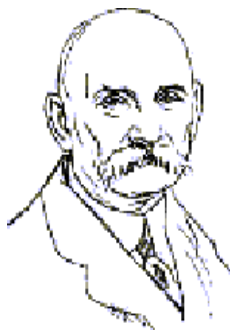
Таким чином, положення кожної кривої  $p = f(T)$  на діаграмі стану води можна визначити аналітично за допомогою рівняння Клаузіуса-Клапейрона або експериментально.

У точці О на діаграмі в рівновазі одночасно розташовані всі три фази, тому її називають потрійною точкою. Число ступенів вільності в потрійній точці дорівнює нулю (система безваріантна). Лише за точно заданих умов, а саме: при температурі  $0,0076^\circ\text{C}$  і тиску  $610,04 \text{ Па}$  ( $4,579 \text{ мм рт.ст.}$ ) всі три фази можуть існувати в рівновазі. Та вже незначна зміна одного із цих параметрів призводить до зникнення однієї або двох фаз. Лінія OD на діаграмі характеризує нестійкий (метастабільний) стан переохолодженої води у частині стійкого льоду. Це означає, що вода може деякий час існувати у рідкому стані при температурах нижчих, ніж температура замерзання. Метастабільний стан завжди характеризується підвищенням тиску пари у відношенні до стабільного. Тому, метастабільна фаза може бути стійкою лише за відсутності стабільної. Якщо в переохолоджену воду внести кристалики льоду, то останні відразу ж викличуть кристалізацію води (перехід метастабільного стану у стабільний).

## 1.4.2. Рівновага в двохкомпонентних системах

### *Поняття про фізико-хімічний аналіз М.С. Курнакова. Діаграми плавкості та криві охолодження*

Фізико-хімічний аналіз є методом дослідження термодинамічно рівноважних систем, який полягає в знаходженні залежності будь-якої фізичної властивості системи від її складу. Ця залежність визначається графічно у вигляді діаграми стану. Діаграма стану чи фазова діаграма є графічним зображенням відповідності співвідношень між параметрами стану термодинамічно рівноважної системи (температурою, тиском, складом та ін.). Цей метод дозволяє встановити наявність і склад хімічних сполук. При цьому немає необхідності вилучати сполуку із суміші та досліджувати її окремо. Термічний аналіз є окремим випадком фізико-хімічного аналізу, засновником якого був акад. М.С. Курнаков (1860-1941рр.).



*Акад. М.С. Курнаков  
(1860-1941)*

Фізико-хімічний аналіз широко використовується при теоретичних дослідженнях, у промисловості (зокрема, у хімічному та харчовому виробництвах), має важливе значення для промислового виробництва, особливо металів і сплавів, а також неметалевих матеріалів, для розв'язання різних за напрямками практичних завдань.

Досліджуючи залежність між складом сплаву, його структурою, що виражається діаграмою стану і властивостями сплавів, учений розробив діаграми "склад-властивості". Фізико-хімічний аналіз та його окремий випадок - термічний аналіз - застосовують для дослідження багатокомпонентних і багатофазних систем (металічних сплавів, розчинів солей і т.п.) шляхом будування діаграм плавкості або кривих охолодження.

Зокрема, на практиці діаграми стану використовують у матеріалознавстві.

Розрізняють криві охолодження без фазових перетворень і такі, що відбуваються з фазовими перетвореннями.

Побудуємо криві охолодження чистих металів вісмуту і кадмію, а також їх сплавів та діаграму стану двокомпонентної системи Ві – Сd (рис. 1.18). Криві охолодження чистих компонентів I- Ві і 7- Сd мають горизонтальну ділянку при температурі плавлення (кристалізації) чистого металу (рис. 1.17).

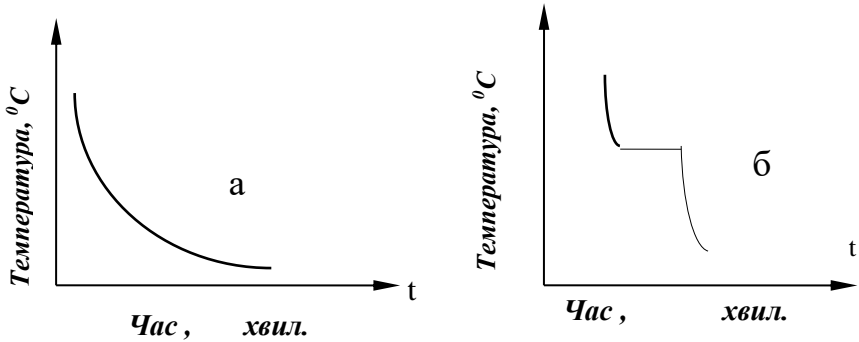


Рис. 1.17. Криві охолодження:

*а - без фазових перетворень; б - з фазовими перетвореннями*

Ділянка АВ на кривій 1 характеризує охолодження розплавленого вісмуту. За умов кристалізації вісмуту система безваріантна і складається з двох фаз  $\Phi=2$  (рідкий вісмут і тверді кристали вісмуту). Для конденсованих систем  $C=K+1-\Phi=1+1-2=0$ .

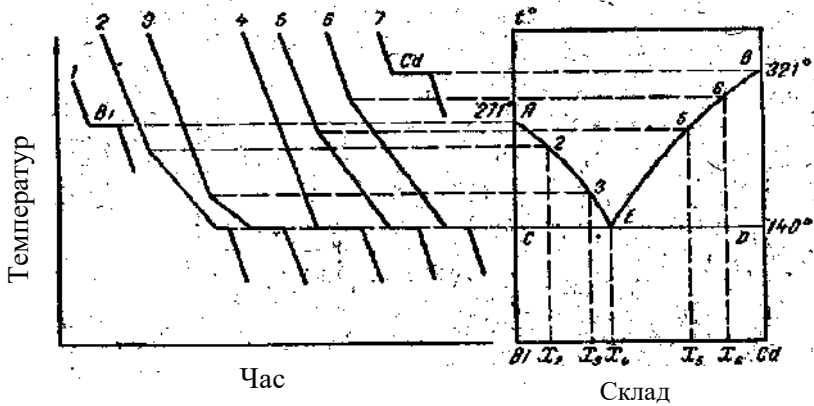


Рис.1.18. Криві охолодження сплавів і діаграма стану системи Ві - Cd.

На ділянці кривої CD відбувається охолодження затверділого металу. Крива 7 є кривою охолодження чистого кадмію і схожа за формою до кривої 1, лише з тією відмінню, що температура плавлення чистого кадмію 321°C.

Криві охолодження 2, 3, 4, 5, 6 показують охолодження сплавів кадмію і вісмуту різного складу. Охарактеризуємо, наприклад, криву 3. На верхній ділянці температура рівномірно спадає, відбувається охолодження рідкого сплаву. Потім швидкість охолодження сплаву зменшується, оскільки в рідкому сплаві виникають кристали вісмуту, і енергія, що виділяється при кристалізації, частково компенсує процес охолодження рідкого сплаву. При досягненні температури, характерної для точки С, поряд із вісмутом почне кристалізуватися і кадмій. У процесі кристалізації вісмуту і кадмію температура сплаву залишається сталою. При температурі, що відповідає лінії CD кривої 3, система безваріантна. У даному випадку в т. E  $\Phi=3$  (рідкий сплав, кристали вісмуту, кристали кадмію)  $C=K+1-\Phi=2+1-3=0$ .

Схоже відбувається охолодження сплаву 2, лише з тією різницею, що початок кристалізації вісмуту з рідкого сплаву

спостерігається при більш високій температурі. Криві 5 і 6 характеризують охолодження сплавів, у яких з рідкого сплаву першими будуть викристалізовуватись кристали кадмію.

Порівнюючи криві охолодження 2, 3, 5 і 6, бачимо, що температура початку кристалізації сплаву залежить від його складу, однак повне затвердіння сплаву відбувається при одній і тій же температурі. Винятком є крива 4. При цьому складі сплаву одночасно починають викристалізовуватися обидва метали (відрізок ВС), і весь процес кристалізації, як і в чистих металах, протікає при сталій температурі. Цей сплав, що має найнижчу температуру кристалізації, називається *евтектичним* (тобто такий, що кристалізується як індивідуальна речовина). *Евтектичним складом* або *евтектикою* називають таку суміш розплавлених компонентів (у процентному співвідношенні компонентів), що співіснує з двома твердими фазами при температурі, зміна якої в той чи інший бік викликає зникнення однієї з фаз. При *евтектичній температурі* система безваріантна ( $C=0$ ). Це найнижча температура з усіх, коли система може існувати як рідка. У даному випадку в рівновазі перебувають три фази: кристали вісмуту, кристали кадмію і рідкий сплав. Оскільки  $K=2$ , то  $C=2+1-3=0$ . У точці евтектики даної двокомпонентної системи міститься неоднорідна механічна суміш, що складається з кристалів вісмуту і кадмію. (У системи типу *сіль ↔ вода* евтектична точка називається криогідратною точкою).

На підставі одержаних кривих охолодження для сплавів різного складу можна побудувати діаграму стану двокомпонентного сплаву. Діаграму будують у координатах *температура плавлення – склад сплаву* (на рис. 1.18 вона наведена справа). На осі абсцис відкладають  $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5$  і  $x_6$  – точки складу зразків сплаву. Лівий кут діаграми відповідає 100%-ному вмістові вісмуту, правий – 100%-ному вмісту кадмію.

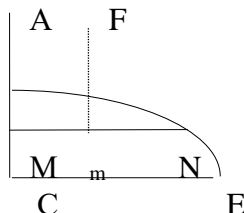
Криві охолодження сплавів певного складу і чистих металів проектують на вісь ординат – температури і



одержують діаграму стану (фазову діаграму) із серією точок. Крива АЕВ відповідає температурам початку кристалізації і називається *лінією ліквідусу*. Лінія CD, що відповідає температурі повного затвердіння сплаву, називається *лінією солідуса*. Поле АЕС на діаграмі відповідає існуванню рідкого сплаву вісмуту, кадмію і кристалів кадмію. Частина діаграми вище лінії АЕВ – рідкий стан сплаву. У даному випадку  $\Phi=1$ , а  $C=2+1-1=2$ . Система двохваріантна, тобто незалежно від зміни складу сплаву і температури до певних меж кількість фаз не змінюється.

Точка А відповідає температурі плавлення чистого вісмуту, точка В – температурі плавлення чистого кадмію. Лінія АЕ характеризує температуру початку кристалізації вісмуту залежно від складу рідкої фази. У точці Е кристалізуються обидва метали (*точка евтектики*). В евтектичному стані компоненти в твердому стані повністю нерозчинні, тобто водночас існують кристали обох чистих компонентів. Розглянутий тип діаграми /Ві–Сd/ дають метали, що необмежено розчинні один в одному в рідкому стані і не утворюють між собою хімічних сполук та твердих розчинів.

Дуже часто виникає необхідність визначити, в яких відносних кількостях у двохфазних системах перебувають маси кристалів і розплаву. Щоб відповісти на це питання, розглянемо конкретний приклад системи Ві—Сd (рис. 1.19). Якщо склад системи і температури відповідають сегменту АСЕ, то для температури  $T_1$  можна провести горизонтальну температурну лінію MN (рис. 1.19), яку називають *нодою* або *конодою* (ізотермою).



Нода поділяється на два відрізки Mm і mN, співвідношення довжин яких відповідно до т.зв. *правила важеля* і характеризує співвідношення мас розплаву і рівноважних із ним кристалів (Ві).

Рис. 1.18 Правило важеля

Точкою  $m$ , яка відповідає вихідному складу системи (т.Ф), розташовується на прямій  $MN$ , яка з'єднує точки, що відповідно характеризують співіснуючі фази. Відрізки  $Mm$  і  $mN$ , які утворюються на ноді, обернено пропорційні кількостям кожної із фаз:

$$\frac{Mm}{mN} = \frac{m_{\text{розпл.}}}{m_{\text{крис.}}}$$

Звичайно склад системи виражають у масових частках або процентах, а масові кількості кожної фази – в грамах. Інколи його визначають у мольних частках, а кількості кожної фази в молях. Правило важеля можна використовувати і для системи з двох шарів двох обмежено розчинних рідин.

### ***Діаграма стану двох компонентів, що утворюють тверді розчини***

Цей вид діаграм відповідає такій системі сплавів, коли обидва метали взаємно розчиняються один в одному як у рідкому, так і в твердому станах, тобто утворюють так звані тверді розчини. Рентгеноструктурним аналізом встановлено існування двох типів твердих розчинів: заміщення і включення. Перші побудовані таким чином, що атоми або іони одного металу заміщують у кристалічній решітці атоми або іони іншого металу. Подібні тверді розчини заміщення утворюють метали, що мають невеликі відмінності в розмірах атомів. Наприклад,  $\text{Cu} - \text{Ni}$ ,  $\text{Fe} - \text{Ni}$ ,  $\text{Ag} - \text{Au}$  та ін.

Розчини включення звичайно утворюють метали з неметалами, що в них розчиняються, наприклад, азотом, воднем, вуглецем та ін. Атоми неметалу розташовуються (вкорінюються) в проміжках між атомами металу. На підставі рентгеноструктурних досліджень було показано, що тверді розчини є однофазною системою.

Прикладом діаграми двох компонентів, що утворюють тверді розчини, є діаграма стану системи нікель – мідь або золото – срібло (рис. 1.20).

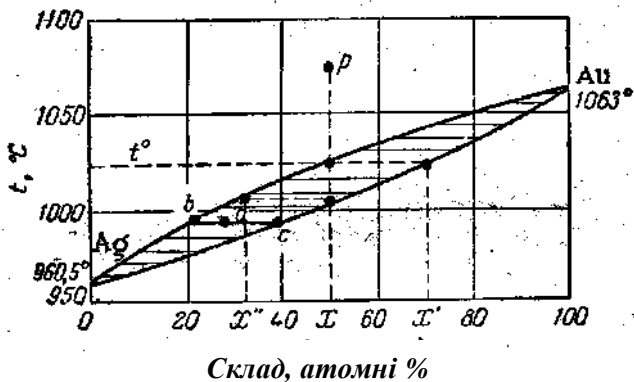


Рис. 1.20. Діаграма плавкості системи золото - срібло

Подібно до вісмуту і кадмію срібло при температурі  $960,5^\circ\text{C}$  і золото при  $1063^\circ\text{C}$  мають на кривих охолодження по одній горизонтальній ділянці. Криві охолодження решти сплавів мають згини: перший відповідає початку кристалізації сплаву, другий – кінцю кристалізації на діаграмі стану.

Розглянемо більш детально систему Au–Ag. Ці метали належать до однієї підгрупи періодичної системи і мають близькі кристалографічні характеристики. Дуже близькі їх іонні радіуси ( $1,37$  і  $1,26 \text{ \AA}$ ). Діаграма стану, яка описує кристалізацію цієї бінарної системи, показана на рис. 1.20. Верхня крива  $Ag(v)Au$  є лінією ліквідусу, нижня крива  $Ag(c)Au$  — лінією солідусу. Вище лінії ліквідусу сплав міститься в розплавленому стані, нижче лінії солідусу – у твердому стані. У полі між лініями ліквідусу і солідусу утворюється суміш рідкої та твердої фаз. Наявність двох кривих на діаграмі стану вказує на те, що склад твердого і рідкого розчинів, які знаходяться у рівновазі при даній температурі, неоднаковий. Наприклад, рідкому розчину складу  $v$  при температурі  $t^\circ\text{C}$  відповідає твердий розчин складу  $c$ .

Поля діаграми, що незаштриховані, відповідають одній фазі: верхнє – рідкій, нижнє – твердій. Коли фігуративна точка системи лежить на лініях ліквідусу або солідусу, система

складається з однієї фази. Між лінією ліквідусу і лінією солідуса розташована ділянка значень складу і температур, де кожній фігуративній точці всієї системи, наприклад точці  $a$ , відповідають дві точки  $b$  і  $c$ , які описують склад двох рівноважних фаз, на які розкладається система. Співвідношення між кількостями їх можна знайти за правилом важеля.

Якщо охолоджувати систему, яка відповідає фігуративній точці  $p$ , склад  $x$  розчину не змінюється до температури  $t$  °С. Подальше зниження температури обумовлює виділення твердого розчину, збагаченого золотом у порівнянні з вихідним розплавом, рідка фаза при цьому збагачується сріблом. Система термодинамічно стійка протягом усієї кристалізації, якщо процес охолодження вести дуже повільно.

### ***Діаграма стану системи двох компонентів, що утворюють хімічні сполуки***

Припустимо, що два компоненти А і D утворюють між собою хімічну або інтерметалічну сполуку складу  $A_mB_n$ , де  $m$  і  $n$  – цілі числа. Діаграма стану для цього типу сполук наведена на рис. 1.21, з якого видно, що цілу діаграму можна розділити на дві ділянки: діаграма системи А –  $A_mB_n$  (ліва частина) і діаграма системи  $A_mB_n$  – В (права частина). У лівій частині діаграми лінією ліквідусу є крива  $A_1C_1M$ , лінією солідуса – крива  $aC_1b$ , Точка  $C_1$  є точкою евтектики. Подібно цьому в правій частині діаграми крива  $MC_2D$  – лінія ліквідусу, крива  $dC_2f$  – лінія солідуса; точка  $C_2$  – точка евтектики. Таким чином, кожна ділянка діаграми зводиться до діаграми стану двох компонентів, що утворюють механічну суміш, розглянуту на рис. 1.18.

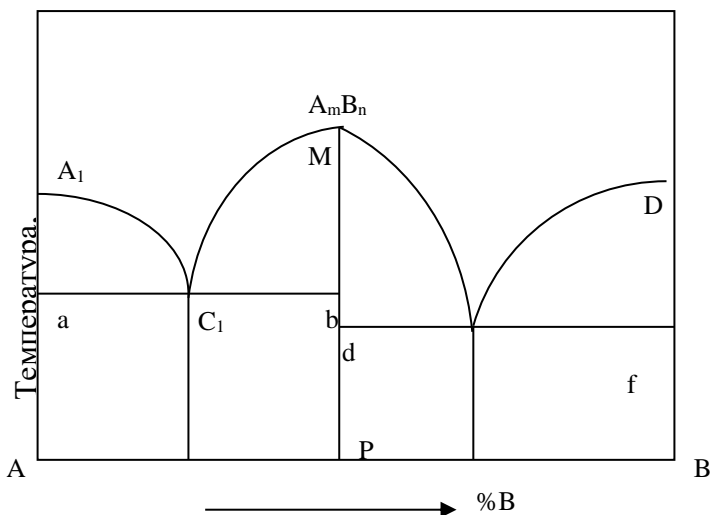


Рис. 1.21. Діаграма стану системи двох компонентів, що утворюють хімічну сполуку

У даному випадку хімічна сполука  $A_m B_n$  не утворює з компонентами А і В твердих розчинів. Лінія МР відповідає хімічній сполуці АВ, що має вищу температуру плавлення, ніж компоненти А чи В. Характерною особливістю даної діаграми є наявність двох евтектик ( $C_1$  і  $C_2$ ), що мають у порівнянні з металами А, В і сполуками А В нижчі температури плавлення.

Такі діаграми є однією із найважливіших характеристик фізико-хімічного аналізу, розробленого М.С. Курнаковим.

Фізико-хімічний аналіз широко використовується при теоретичних дослідженнях, у промисловості (зокрема, у харчовому виробництві), має важливе значення для хімічної технології, металургії, матеріалознавства, товарознавства непродовольчих товарів, особливо металів і сплавів, для розв'язання різних практичних завдань.

Досліджуючи залежність між складом сплаву, його структурою, що виражається діаграмою стану і властивостями сплавів, М.С. Курнаков розробив діаграми "склад-властивості".

Властивості сплавів у вигляді механічних сумішей (тип діаграми наведений на рис. 1.18) займають проміжне місце між властивостями окремих металів, що утворюють суміш. Як правило, обробка сплавів різанням у вигляді сумішей проходить легше, ніж чистих металів. Найкращі ливарні властивості мають евтектичні сплави.

При утворенні твердих розчинів (рис. 1.20) властивості сплавів змінюються у порівнянні з чистими компонентами. Так, твердість і міцність твердого розчину завжди більша середньої величини цих властивостей для чистих компонентів. Наприклад, сплави золота з міддю і золота із сріблом значно твердіші за чисте золото. Це використовується в технології сплавів дорогоцінних металів. Чисте золото і срібло занадто м'які, через що швидко зношуються. Важливо також те, що використання сплавів золота з міддю чи срібла з міддю в різних технологіях економить дорогоцінні метали.

Високий електричний опір твердих розчинів у порівнянні з чистими металами дає можливість використовувати тверді розчини як цінні матеріали для виготовлення електронагрівних спіралей, реостатів, вимірювальних приладів.

Для сплавів у вигляді хімічних сполук (рис. 1.21) характерним є висока твердість та крихкість у порівнянні з чистими металами. Особливо високу твердість мають карбіди вольфраму, танталу, титану. Подібні карбіди використовуються у виробництві ріжучого інструмента. У вуглецевих інструментальних сталях носієм твердості є карбід заліза, а в легованих – карбіди заліза, хрому, вольфраму та ін.

### ***Закон розподілу Нернста-Шилова***

Прикладом трьохкомпонентних систем може бути система, що складається із двох практично нерозчинних речовин і третьої речовини, що розподіляється між іншими.

Наприклад, якщо в систему вода–бензол ввести йод і старанно перемішати, то йод можна буде виявити і у водному,

і у бензольному шарі. Однак концентрація йоду в бензолі буде значно вищою, ніж у воді. Якщо додати ще певну кількість йоду, то концентрація його в кожному шарі зміниться, але відношення концентрацій при даній температурі зберігається постійним. Німецький фізико-хімік Вальтер Нернст (1864-1941) у 1891 році вивів закон (**закон Нернста**):

*Відношення концентрації третього компонента в двох незмішуваних рідинах при даній температурі є величина постійна:*  $K = \frac{C_1}{C_2}$ , де  $C_1$  і  $C_2$  – концентрація третього

компонента, відповідно, у першому і другому розчинниках,  $K$  – коефіцієнт розподілу. Російський фізико-хімік М.О. Шілов (1872-1930) довів, що це співвідношення справедливе лише для молекулярних розчинів не дуже високих концентрацій.

Для систем, в яких розчинена речовина в одному із розчинників перебуває в дисоційованому або в асоційованому станах, (**закон Нернста-Шілова**), записується так:

$$K = \frac{C_1^n}{C_2}$$

де  $n$  – константа, яка враховує дисоціацію або асоціацію розчиненої речовини в одному із розчинників. За своєю суттю  $n$  характеризується властивостями всіх трьох компонентів, що складають систему:

$$n = \frac{M_p^1}{M_p^2},$$

де  $M_p^1$  і  $M_p^2$  – молярні маси розчиненої речовини в першому і другому розчинниках.

**Екстракція.** На різній розчинності однієї і тієї ж речовини в рідинах, які не змішуються, базується метод дістання її із розведеного розчину. За цим методом до розбавленого вихідного розчину додають другий розчинник,

який не змішується з розчинником вихідного розчину, але краще розчиняє (найчастіше селективно) речовину, що добувається. Із розведеного розчину речовина переходить у шар добавленого розчинника і концентрується в ньому відповідно до закону Нернста–Шилова. Цей процес називається екстракцією.

Розрізняють просту екстракцію (концентрування екстракту в екстрагенті), коли, як правило, одноразово екстрагують речовину відповідним розчинником, що утворює окрему фазу при змішуванні з вихідним розчином, і багаторазову екстракцію.

В першому випадку концентрація екстракту  $X_1$  у вторинному розчинникові (екстрагенті) може бути розрахована за співвідношенням:

$$X_1 = X_0 \left( \frac{1}{1 + \frac{V_C}{V_F} \cdot k} \right),$$

де  $X_0$  – концентрація екстракту у вихідному матеріалі,  $V_C$  – об'єм екстрагента С;  $V_F$  – об'єм вихідної суміші;  $k$  – стала.

Але найчастіше використовують багаторазову екстракцію.

**Багаторазова екстракція.** Екстракцію краще проводити окремими порціями розчинника кілька разів, тоді екстракція буде повнішою. Наприклад, візьмемо  $v_0$  мл вихідного розчину, що містить  $g_0$  розчиненої речовини, і добавимо до нього  $v_1$  мл іншого розчинника, то після однократної екстракції в розчині залишається  $v_0(g_0 - g_1)$  розчиненої речовини. Тоді коефіцієнт розподілу можна записати так:

$$K = \frac{g_1 \cdot v_1}{v_0 \cdot (g_0 - g_1)}.$$

Звідси, кількість екстрагрованої речовини дорівнює:



$$g_1 = g_0 \cdot \frac{Kv_0}{Kv_0 + v_1}$$

Після другої екстракції:

$$g_2 = g_1 \cdot \frac{Kv_0}{Kv_0 + v} = g_0 \cdot \left(\frac{Kv_0}{Kv_0 + v}\right)^2$$

Після  $n$ -екстракції: 
$$g_n = g_0 \cdot \left(\frac{Kv_0}{Kv_0 + v}\right)^n$$

Екстракцію широко використовують у хімії для виділення із водних розчинів сполук таких металів, як уран, торій, цирконій, гафній, тантал, ніобій, галій. Особливе значення екстракція має для аналітичної та органічної хімії і хімічної технології.

Екстракцію з розчинів використовують для розділення близько киплячих рідин, рідин з відносно малою леткістю парів і високою температурою кипіння, речовин, що розкладаються при нагріванні, тобто в тих випадках, коли розділення перегонкою малоефективне або загалом неможливе. Наприклад, дуже важко та неефективно виділяти оцтову кислоту із розведених водневих розчинів і тоді використовують екстракцію. Для цього до водневого розчину оцтової кислоти додають невелику кількість етилацетату, який у воді розчиняється погано, але дуже добре розчиняє оцтову кислоту.

Бензойну кислоту із водних розчинів також вигідніше екстрагувати бензолом. При цьому концентрацію бензойної кислоти у бензолі можна збільшити в 10 разів, а сам бензол відігнати.

Без використання процесів екстракції неможливо уявити харчову технологію. Приготування бульйонів, супів, кави, чаю і т.п. у своїй основі є екстракційними процесами. Рафінування олії, виробництво фруктових чи ягідних есенцій та багато інших технологічних процесів спираються на використання методу екстракції.

### *Питання для самоперевірки:*

1. Дайте визначення фази. У чому відмінність поняття фаза від агрегатного стану? Приведіть приклади.
2. Що називається складовою частиною гетерогенної системи і її незалежним компонентом? Приведіть приклад.
3. Що таке число термодинамічних ступенів свободи?
4. Яка загальна термодинамічна умова фазової рівноваги?
5. Напишіть правило фаз Гіббса для системи, на якій із зовнішніх факторів впливає тільки тиск і температура.
6. Що таке потрійна точка на діаграмі стану однокомпонентної системи?
7. Напишіть рівняння Клаузіуса-Клапейрона і проаналізуйте його.
8. Дайте діаграму системи, компоненти якої утворюють тверді розчини.
9. Що являє собою термічний аналіз?
10. Дайте діаграму стану з простою евтектикою і поясніть її.
11. Зобразіть (схематично) діаграму стану води в координатах  $P = \Phi(T)$  і зазначте ділянки співіснування фаз.
12. Сформулюйте правило фаз Гіббса і дайте визначення поняттям: «фаза», «компонент», «ступінь свободи». Знайти число ступенів свободи для таких неоднорідних систем: а) водного розчину  $\text{NaCl}$  і  $\text{CaCl}_2$  у присутності льоду і парів води; б) водного розчину тих же солей, але в присутності солі  $\text{NaNO}_3$ , льоду і парів води з урахуванням того, що в даній системі протікає реакція:  $\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaCl}$ .
13. Який закон лежить в основі процесу екстракції? Як розраховується екстракція? В яких технологічних процесах вона використовується?
14. Поясніть наукове значення робіт М.С. Курнакова в створенні фізико-хімічного методу аналізу і практичне застосування цього вчення у хімічній технології та у виробництві харчових продуктів.

## 1.5. ВЧЕННЯ ПРО МОЛЕКУЛЯРНІ РОЗЧИНИ

### 1.5.1. Теорія ідеальних розчинів

#### *Значення розчинів у природі та технології*

У розвитку фізичної хімії виняткова роль досліджень, які присвячені вивченню природи розчинів.

Якщо не згадувати роботи давніх алхіміків, які шукали універсальний розчинник, який може розчиняти все на світі, то необхідно сказати, що проблема розчинів у хімії мала завжди важливе значення. М.В. Ломоносов уже у 1752 році вказував, що "теорія розчинів є перший приклад і зразок для обґрунтування істинної фізичної хімії". Кращі хіміки займались вивченням властивостей розчинів, а більшість з них внесли свій посильний вклад у створення теорії розчинів.

Відомий дослідник природи розчинів Г.Джонс у 1910 році справедливо відмітив: "Велике значення фізичної хімії для природознавства взагалі базується переважно на тій обставині, що фізична хімія в першу чергу є наукою про розчини в широкому змісті слова. А в якій галузі природознавства не беруть участь розчини? Фізика, геологія та всі біологічні науки широко використовують розчини. Фундаментальна важливість розчинів для всіх галузей природознавства постійно вимагає розробки задовільної теорії розчинів". Ці слова можна визнати справедливими і в наш час. Дійсно, розчини мають колосальне значення для життя людини, тварин і рослин. З розчинами пов'язані явища та процеси, що відбуваються у земній корі і на її поверхні. Жодне виробництво промисловості не обходиться без участі або використання розчинів.

*"Розчини, — писав Д. І. Менделєєв, — привертають сьогодні увагу найпершокласних учених нашого часу, тому що питання, які до них належать... виявляються ще в багатьох відносинах неясними, і між тим всякий знає, що розглядаючи явища, які мають місце в організмах і неживій природі, ми завжди зустрічаємо розчини. Розчини є звичайний спосіб*

*хімічної взаємодії, тому прями́й практичний інтерес видно з давніх пір".*

Нема потреби доводити важливість розчинів для технології, в тому числі технології приготування їжі. Практично всі харчові продукти є складними багатокомпонентними сумішами або розчинами, а розчинність є обов'язковим станом у більшості технологічних рецептур. Прикладом харчових розчинів можуть бути різні напої, соки і т.д.

### ***Основні поняття: концентрація розчинів і розчинність***

Розчини — це гомогенні (однорідні) суміші, що складаються з двох чи більш компонентів (складових частин). Розчини відрізняються від інших сумішей тим, що молекули речовин розподіляються в ньому рівномірно і склад розчину однаковий у будь-якої її частині.

*Розчин — однофазна система, яка складається не менш ніж із двох компонентів і здатна у відомих межах до безперервної зміни складу.*

Як і індивідуальні (чисті) речовини, розчини можуть бути в рідкій, твердій або газовій фазах. Наприклад, повітря є розчином різних газів — азоту, кисню, водню, вуглецевого газу, парів води тощо. В той же час частинки пилу, краплини рідини (туман) не є компонентами газового розчину, тому що речовина усередині краплини є рідиною, а частинки пилу тверді. Таким чином, і пил, і туман — це тверді і рідкі фази дисперговані (розсіяні) в розчині газів. Відміна розчину від чистої речовини в тому, що індивідуальна речовина має певні фізичні константи, такі як, наприклад, температура плавлення і кипіння, певний хімічний склад, тоді як фізичні константи і склад розчинів залежать від співвідношення компонентів. Так, густина розчину солі у воді зростає, а температура замерзання падає із зростанням вмісту солі.

При розчиненні молекулярного кристалу цукру чи іонного кристалу кухонної солі у воді полярні молекули

розчинника покривають молекули або іони начебто шубою з диполів розчинника. Ця так звана сольватна оболонка повністю розділяє кухонну сіль на іони. Загальна назва цього явища взаємодії речовини, яка розчиняється, із розчинником - сольватація. Сольватація приводить до утворення різноманітних зв'язків між частинками в розчині: іон-дипольних, диполь-дипольних та інших, а також водневих зв'язків, найсильніших і тому найважливіших при розчиненні органічних і неорганічних речовин.

Розчиненню речовин, зокрема органічних, дуже сприяє подібність їх структур. Стародавнє правило алхіміків — *подібне розчинюється в подібному* — пояснюється тим, що в такому випадку взаємодія між різними молекулами схожа за типом і близька за енергією до взаємодій у вихідних речовинах. Так, утворення водневих зв'язків між молекулами води і спирту легко компенсує руйнування водневих зв'язків у вихідних речовинах при змішуванні цих речовин. Неполлярні молекули вуглеводнів не можуть проникнути між молекулами води, які з'єднані водневим зв'язками. Це й виключає можливість їх розчинення.

**Концентрація розчинів.** Концентрацією називають кількісну характеристику складу розчину, тобто *концентрація* — це фізична величина (розмірна чи безрозмірна), яка визначає кількісний склад розчину.

Властивості розчинів змінюються пропорційно концентрації.

Концентрацію розчинів визначають по-різному: в масових частках або в процентах, які виражають число грамів речовини, що міститься в 100 г розчину, молях або моль-еквівалентах розчиненої речовини на 1 л розчину (*молярність* або *молярна концентрація еквівалента речовини /нормальність/*). У фізичній хімії найбільш поширені способи вираження концентрації в числах молей речовини, розчиненої в 1000 г розчинника (*моляльність*), або в числах молей

розчиненої речовини, віднесеної до загального числа молей, що містяться в розчині (*мольні частки*).

Розрізняють ідеальні і неідеальні (або реальні) розчини. В ідеальних розчинах компоненти змішуються як ідеальні гази, без зміни об'єму та ентальпії.

Таблиця 1.15. Способи визначення концентрації

Способи визначення концентрації розчину	Формула	Одиниця вимірювання
Масова частка розчиненої речовини А, $w(A)$	$w = \frac{m(A)}{m(\text{розчин})} \cdot 100\%$ $w(A)$ -маса речовини А $m(\text{розчин})$ – маса розчину	Проценти (або частки від одиниці)
Молярна частка розчиненої речовини А, $\chi(A)$	$\chi(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)}$ $n(A)$ - кількість речовини А $n(B)$ – кількість речовини В	Частки одиниці (або проценти)
Молярна частка розчинника В, $\chi(B)$	$\chi(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)}$ $\chi(A) + \chi(B) = 1$	Частки одиниці (або проценти)
Молярність речовини А в розчині	$C_m(A) = \frac{n(A)}{m(B)}$	Моль/кг
Молярна концентрація розчиненої речовини А, $c(A)$ Застар. – молярність	$c(A) = \frac{n(A)}{V} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V}$ $M(A)$ – молярна маса розчину $V_{(\text{розчин})}$ – об'єм розчину	моль/л (застар. - М)
Молярна концентрація еквівалента речовини А $c_e(A)$ ,	$c_e(A) = \frac{n_e(A)}{V_{\text{розчин}}} = \frac{m(A)}{M_e(A) \cdot V_{\text{розчин}}}$ $n_e(A)$ – кількість еквівалентів	моль/л (застар. - н.)

<i>застар. – нормальність</i>	речовини $M_c (A)$ – молярна маса еквівалента	
<i>Тимр (застар.)</i>	$T = \frac{m(A)}{V_{розчин}}$	г/мл

Розрізняють ідеальні і неідеальні (або реальні) розчини. В ідеальних розчинах компоненти змішуються як ідеальні гази, без зміни об'єму та ентальпії.

Розчини, які підлягають законам ідеальних розчинів при будь-яких концентраціях, називають досконалими чи *ідеальними*; якщо ця умова виконується тільки при сильному розбавленні, то їх називають *нескінченно розведеними*. В останньому випадку, чим менша концентрація розчину, тим ближче його властивості до властивостей ідеального розчину.

Розчини можуть існувати в різних агрегатних станах. На практиці найчастіше доводиться мати справу з рідкими розчинами, які складаються з двох компонентів — розчинника та розчиненої речовини. У випадку розчинів газів або твердих речовин у рідинах, саму рідину називають розчинником, а розчиненою речовиною газ або тверду речовину, незалежно від співвідношення розчинника і розчиненої речовини. В розчинах двох рідин розчинником прийнято вважати рідину, яка міститься в розчині у більшій кількості.

В природі існують також тверді розчини. Прикладом твердих розчинів є сплави металів. Фізична причина такого розчинення — проникнення атомів одного металу в кристалічну решітку іншого і побудова спільної кристалічної решітки. Для цього атоми металів повинні бути близькими за об'ємом, наприклад, атоми міді і золота.

Розчини займають проміжне положення між механічними сумішами різнорідних частинок та індивідуальними хімічними сполуками. Від простих сумішей розчини відрізняються тим, що їх молекули рівномірно розподілені по всьому об'єму. На відміну від хімічних сполук,

розчини мають змінний склад і не підпорядковуються закону кратних відносин. Процес розчинення характеризується взаємодією розчиненої речовини з розчинником. Ця взаємодія відрізняється від хімічної характером і енергією зв'язку частинок, цю різницю не завжди можна чітко провести.

*Розчинення можливе лише тоді, коли енергія взаємодії між компонентами розчину більше суми енергії взаємодії у вихідних речовинах. Процес утворення розчину (розчинення) полягає в руйнуванні зв'язків між вихідними компонентами розчину.*

При розчиненні утворюються сполуки речовини з розчинником, які називаються сольватами. Ці сполуки можуть бути виділені із розчину і мати власні індивідуальні властивості. Наприклад, суха (безводна) сіль - сульфат міді / $\text{CuSO}_4$ / білого кольору, але її розчин має блакитне забарвлення за рахунок гідратів іону міді, які утворюються в результаті взаємодії солі з молекулами води.

В деяких випадках процеси розчинення супроводжуються такими ж тепловими ефектами, як і звичайні хімічні реакції. Інколи певні неорганічні речовини з підвищенням температури можуть знижувати свою здатність до розчинення (розчинність).

Розчинність твердих речовин у рідинах визначається *теплотою розчинення*, яка може бути позитивною (теплота при розчиненні виділяється, речовина в такому випадкові з підвищенням температури розчинюється гірше), або негативною (теплота при розчиненні поглинається, і розчинність з підвищенням температури зростає).

Отже, розчини – це однорідні суміші не тільки двох або більше речовин, а й продуктів їх взаємодії. У багатьох випадках максимальна концентрація розчину, який при цьому виникає, обмежена. Такі розчини, які перебувають у гетерогенній рівновазі з вихідними речовинами, називаються насиченими, а *концентрація самої розчиненої речовини в насиченому розчині при даній температурі називається*



*розчинністю*. Розчинність залежить від природи як розчиненої речовини, так і розчинника, температури, тиску та присутності інших розчинних речовин.

### ***Фізична і хімічна теорії розчинів***

Уже до кінця XIX століття намітились два напрямки у вивченні розчинів. Згідно з першим, розчини розглядались як чисто фізичні системи, в яких розчинник грає роль індиферентного середовища, а речовина, що розчиняється, розподіляється за об'ємом аналогічного газу (фізична теорія розбавлених розчинів Я. Вант-Гоффа). Згідно з фізичною теорією, розчинність є чисто фізичним процесом руйнування кристалічної ґратки при розчиненні твердих тіл з наступним дифузійним розподіленням речовини в середовищі розчинника. Розчини при цьому розглядаються як молекулярні суміші кількох речовин, що не взаємодіють хімічно. Протилежні уявлення були розвинені в класичних роботах Д.І. Менделєєва. Вчений вважав розчинення хімічним процесом, який називається сольватацією (у частковому випадку розчинення у воді - гідратацією).

Розчини, на думку Менделєєва, являють собою нестійкі сполуки компонентів, які перебувають у стані часткової дисоціації і відрізняються від звичайних сполук змінним складом. Хімік установив наявність у процесі розчинення двох одночасно виникаючих явищ — фізичних і хімічних, охолодження або нагрівання розчину він пояснив перевагою одного із цих явищ. Виділення тепла при розчиненні Д.І. Менделєєв пов'язав із хімічним взаємозв'язком між речовиною, яка розчиняється, і водою із виникненням неміцних екзотермічних сполук, частина яких перебувають в стані дисоціації.

Ця теорія одержала назву *гідратної або хімічної* теорії розчинів Менделєєва. Вона показує, що не існує чіткої грані, яка б відділила розчини від хімічних сполук.

Сполуки розчинника і розчиненої речовини отримали назву *сольватів*, а у випадку водневих розчинів — *гідратів*. Так у розчинах сірчаної кислоти встановлено існування гідратів складу  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та ін., а також у деяких солях (у відповідних розчинах) таких молекулярних комплексів, як  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і т.д. Аналогічні сполуки можуть виникати і в неводневих розчинах. У теорію розчинів значний внесок зробили такі видатні російські і українські вчені, як Д.П. Коновалов, І.О. Каблуков, В.Ф. Олексєєв, Д.М. Абашев, В.О. Ізбеков, В.О. Плотников та інші.

### *Газові, рідкі і тверді розчини*

Є ряд суттєвих відмінностей у характері виникнення розчинів залежно від агрегатного стану.

**Газові суміші.** При виникненні газових розчинів, як правило, можна не брати до уваги взаємодію між молекулами газів, оскільки між ними велика відстань. У газах міжмолекулярні взаємодії відсутні, тому їх здатність до взаємного розчинення безмежна.

Для газів характерна підпорядкованість закону Дальтона:

*Загальний тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків компонентів, що складають її.*

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

При виникненні газової суміші спостерігається взаємне проникнення одного газу в інший. Це явище відбувається спонтанно і називається *дифузією*.

Дифузія спостерігається не тільки при виникненні газової суміші, а й у всіх інших типах розчинів.

Швидкість дифузії є важливою величиною, яка залежить від природи газу і природи розчинника, від температури, щільності та в'язкості середовища й інших факторів. Залежність швидкості дифузій від умов визначається законом Фіка (1855 р.):

Кількість речовини  $\Delta m$ , яка дифундує через даний поперечний переріз  $S$ , пропорційна падінню концентрації  $\Delta c / \Delta x$  на відстані  $\Delta x$  та часу  $t$ :

$$\Delta m = -S \cdot D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot t$$

**Розчини газів у рідинах.** Розчинність газів у рідинах залежить від: природи газу; від температури; від тиску; присутності домішок, головним чином електролітів.

**Температура:** із збільшенням температури розчинність газів знижується, всім відомо виділення бульбашок газу при нагріванні води задовго до кипіння.

**Тиск:** залежність від тиску описується законом Генрі-Дальтона:

*Розчинність газу в рідині прямо пропорційна парціальному тиску.*

$$C_p = k \cdot p,$$

або для компонента суміші :

$$k = C_p / C_r,$$

де  $k$  — коефіцієнт розподілу даного компонента між газом і розчином, а  $C_p$  і  $C_r$  - відповідні концентрації компонента у розчині і газі.

При додаванні в розчин електролітів розчинність газів зменшується. Закономірність впливу присутності речовини — електроліту в розчині на розчинність газів установлена М.Сеченовим (1892 р.):

$$\lg \frac{N_0}{N} = KC,$$

де  $N_0$  - розчинність газу в чистому розчині;  $N$  - розчинність газу в розчині солі з концентрацією  $C$  (моль/л).

Цю формулу називають формулою або законом Сеченова. Можна пояснити вплив електролітів, що викликають висолування, процесом гідратації солі, внаслідок якого

зв'язується частина води, яка вже не здатна грати роль розчинника — поглинача газу.

*Природа газу.* Найзначніший внесок у розчинність газів належить його природі. Чим ближча природа газу до природи розчинника, тим вища його розчинність. Ще давні алхіміки встановили правило: *подібне розчинюється в подібному*. У питанні щодо характеру розчинення газу в рідині велике значення має можливість реагувати з речовиною-розчинником. Так, хлор, який при розчиненні у воді утворює соляну і гіпохлоритну кислоти, розчинюється значно краще, ніж кисень, але кисень розчинюється краще (бо ближче за своєю природою до води, яка сама містить атоми кисню), ніж азот. Ці особливості впливу природи на розчинність газів у воді добре ілюструє табл. 1.16, в якій наведені величини розчинності газу — коефіцієнта поглинання — у воді при 18°C і 1 атм.

Таблиця 1.16. Розчинність газів у воді

Назва газу	Об'єм газу на 1 об'єм води	Грами на 100 г води
Азот	0,01698	0,002083
Кисень	0,03220	0,004510
Хлор	2,399	0,760
CO <sub>2</sub>	0,928	0,1787
O <sub>2</sub>	42,36	12,13
HCl	427,9	73,41
NH <sub>3</sub>	748,8	55,7

Сумарний процес впливу природи газу і температури зображений на рис. 1.22, на якому показана зміна розчинності газів (л / 100 г води) різної природи від температури (°C).

Дальтон показав, що розчинність індивідуальних газів, які перебувають у суміші з іншими, пропорційна їх парціальним тискам, а не загальному тиску суміші.

**Розчинність рідин.** Питання про розчинність рідин має найважливіше практичне значення в усіх галузях діяльності людини, а також у процесах приготування їжі.

На практиці доводиться зустрічатися з трьома випадками:

1. Повна взаємна розчинність.
2. Обмежена розчинність.
3. Повна взаємна нерозчинність.

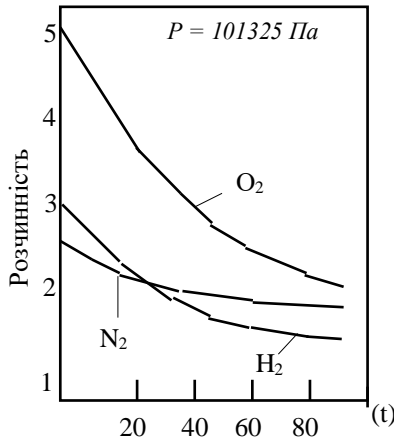


Рис. 1.22. Залежність розчинності газів у воді при різних температурах.

Прикладом **взаємної нерозчинності** може служити система вода-ртуть. Але при цьому необхідно пам'ятати про відносність поняття "повна взаємна нерозчинність", оскільки у цьому випадку більш правильно говорити про малу розчинність однієї рідини в іншій.

**Обмежена розчинність.** У випадку обмеженої розчинності рідин у відомій області температур система з двох рідин розшарується на дві фази, кожна з яких являє собою

розчин однієї рідини в іншій ( у першій фазі розчин рідин А і В-з перебільшенням рідини В, в другій фазі В і А-з перебільшенням рідини А). Обмежена розчинність рідин може при визначених температурах переходити у безмежну. При цьому спостерігаються верхні або нижні критичні точки ("критичні температури").

Прикладом подібного роду систем може служити система анілін-вода з верхньою критичною температурою повного змішування — 168 °С і система нікотин-вода з верхньою і нижньою критичними точками (рис. 1.23 і 1.24).

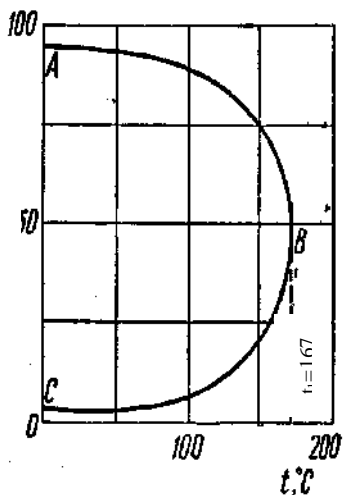


Рис. 1.23. Вплив температури на взаємну розчинність анілін і води

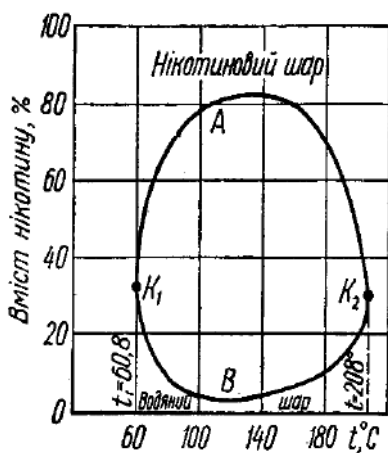


Рис. 1.24. Вплив температури на взаємну розчинність нікотину і води

**Взаємна розчинність твердих речовин.** У природі існують також тверді розчини. Прикладом цьому можуть бути сплави різних металів. Фізична причина такого розчинення — проникнення атомів одного металу в кристалічну решітку іншого і побудова спільної кристалічної решітки. Для цього атоми металів повинні бути близькими за об'ємом, наприклад,

атоми міді і золота. Властивості твердих розчинів, наприклад сплавів металів, вивчають за допомогою побудови діаграм методом класичного фізико-хімічного аналізу.

### *Закони ідеальних розчинів. Кріоскопія, ебуліоскопія, осмометрія*

Вивчення властивостей розчинів розпочалось із вивчення розбавлених розчинів. Для таких розчинів характерна відсутність взаємодії між частинками розчиненої речовини.

Властивість розбавлених розчинів вивчали з позиції фізичної теорії такі відомі вчені, як Ф.М.Рауль і Я. Вант-Гофф, які розробили теорію ідеальних розчинів. Уявлення про ідеальні розчини мали велике теоретичне і практичне значення для вивчення властивостей рідких розчинів, подібно тому, як ідеальні гази при вивченні властивостей газового стану. Але між цими поняттями є й суттєва різниця.

В ідеальних газах вважають, що середня відстань між молекулами настільки значна, що міжмолекулярні сили між ними практично дорівнюють нулю. Очевидно, що в рідинах молекули в середньому настільки близькі одна до іншої, що ніколи не можна нехтувати силами міжмолекулярної взаємодії. Молекули в рідинах мають не тільки кінетичну, але й потенційну енергію. Це справедливо не тільки для чистих рідин, а і для рідких розчинів. На жаль, ми ніколи не здатні безпосередньо виміряти потенційну енергію молекули. Тому, щоб уявлення про ідеальні розчини було корисним, треба зв'язати його з якою-небудь властивістю, яку можна виміряти. Такою властивістю може бути склад насиченої пари над розчином, що перебуває в рівновазі зі складом рідкого розчину.

За правилом фаз ( $C = K - \Phi + 2$ ) така система, що складається з двох фаз ( $\Phi = 2$ ) - рідина і пара і двох компонентів ( $K=2$ ), диваріантна ( $C = 2$ ). Якщо задати два параметри рівноваги (наприклад, температуру і склад рідкої фази), то система стане інваріантною ( $C=0$ ). Тобто значення

парціальних тисків обох компонентів будуть суворо визначеними. ( *Тиск насиченої пари називають також пружністю пари* ). Тиск пари кожного компонента буде збільшуватися або зменшуватися залежно від його вмісту в розчині. Тобто величина тиску (пружності) пари води (розчинника) над розчином буде меншою, ніж над чистим розчинником (над чистою водою). Кількісну сторону цієї закономірності описує закон Рауля.

### **Закон Рауля (1886 р.)**

Французький фізик-хімік Ф.М. Рауль установив, що при розчиненні речовин у воді або іншому розчиннику знижується пружність насиченої пари розчинника над розчином.

Зниження тиску пари над розчином тим більший, чим вища концентрація розчину.

Експериментальні дослідження розчинів дали змогу Раулю сформулювати закон, який носить його ім'я:

***Відносне зниження пружності пару розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини:***

$$(p^{\circ} - p) / p^{\circ} = n / (n_0 + n) = N,$$

де  $p^{\circ}$  - пружність пари розчинника над чистим розчинником;

$p$  - пружність пари розчинника над розчином;  $n$  і  $n_0$  — кількість молів розчиненої речовини і розчинника в розчині;  $(p^{\circ} - p)$  — абсолютне зниження пружності пари розчинника над розчином;  $n / (n_0 + n) = N$  -мольна частка розчиненої речовини.



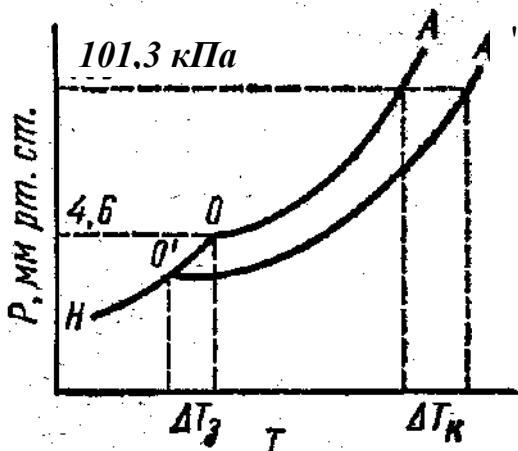


Рис. 1.25. Тиск насиченої пари над чистою водою і над водними розчинами нелетких речовин

### *Наслідки із закону Рауля.*

#### *I наслідок.*

Якщо обидві частини відношення закону Рауля відняти від одиниці, то одержимо:

$$p = p^0 N_0,$$

тобто **тиск пару розчинника над розчином пропорційний мольній частці розчинника.**

Згідно із законом Рауля, при збільшенні концентрації розчиненої речовини в розчині спостерігається пропорційне зниження температури замерзання та збільшення температури кипіння. Таким чином, приходимо до другого наслідку з закону Рауля.

**II наслідок. Зниження температури замерзання молекулярних розчинів пропорційно моляльній концентрації розчиненої речовини**

$$\Delta t_3 = K_3 \cdot C,$$

де  $C$  — моляльна концентрація  $C = m \cdot 1000 / GM$ ;  $m$  — маса розчиненої речовини;  $G$  — маса розчинника;  $M$  —

молекулярна маса розчиненої речовини;  $K_3$  - криоскопічна (від грецького *kryos* - холод і *skopeo* — дивлюсь) константа, яка виражає зниження температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником за умови, що  $C=1$  моль /1000г розчинника.

Кріоскопічна константа залежить тільки від розчинника і не залежить від природи розчинних речовин. Значення кріоскопічних констант деяких розчинників вказані в таблиці 17.

Таблиця 1.17. Кріоскопічні константи різних розчинників

Розчинник	$K_3$	Розчинник	$K_3$
Вода	1,86	CH <sub>3</sub> COOH	3,86
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5,12	Нафталін	6,9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	6,83	Фенол	7,27
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	5,9	Камфора	48,2

Однак, неможливо використовувати закон Рауля у такій формі для кріоскопічного визначення молекулярної маси *електролітів*, тому що внаслідок електролітичної дисоціації речовина-електроліт розпадається у водному розчині (дисоціює) на більш дрібні у порівнянні з молекулами частинки — іони, внаслідок чого загальна кількість частинок у розчині зростає. Це призводить до збільшення величини молекулярної маси розчиненої речовини, яку розраховують за законом Рауля.

**III наслідок.** Він стосується температури кипіння розчину. Температура кипіння рідини (чистої речовини або розчину) є температура, при якій тиск насиченої пари її стає рівним зовнішньому тиску. Зниження тиску пари розчинів викликає підвищення температури кипіння.

**Збільшення температури кипіння розчину пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини.**

$$\Delta t_{\text{кип.}} = K_e \cdot C,$$

де  $C$  — моляльна концентрація речовини в розчині;

$K_e$  — ебуліоскопічна константа, вона дорівнює збільшенню температури кипіння розчину при умові, що концентрація його дорівнює 1 моллю речовини на 1000 г розчинника.

Як і кріоскопічна константа, ебуліоскопічна константа не залежить від природи розчиненої речовини, а тільки від природи розчинника.

Таблиця 1.18. Ебуліоскопічні константи різних розчинників

Розчинник	Вода	$C_2H_5OH$	Бензол	Хлороформ	$CCl_4$
Ебуліоскопічна константа ( $K_e$ )	0,52	1,04	2,64	3,80	4,88

II та III наслідки із закону Рауля мають надзвичайно важливе практичне значення, так як дають можливість, за експериментальними величинами зниження температури замерзання або збільшення температури кипіння, які спостерігаються на практиці, визначити масу розчиненої речовини:

$$M = K_e \cdot m \cdot 1000 / G \Delta t .$$

*Метод експериментального визначення молекулярної маси розчиненої речовини за зниженням температури замерзання його розчину називають кріоскопією.*

В кріоскопії використовують спеціальний пристрій кріостат, який складається з термостата, з охолоджуваної суміші, пробірки із дослідним розчином і термометра Бекмана.

Метод визначення молекулярної маси речовини за збільшенням температури кипіння розчину називається ебуліоскопією. Ебуліоскопічний метод менш точний і менш

зручний, ніж кріоскопічний. Тому він рідко використовується на практиці.

**Осмотичний тиск.** Цікавим і важливим явищем, що спостерігається в розчинах, є виникнення осмотичного тиску.

Якщо розчин відділити від розчинника напівпроникною перегородкою — мембраною, виготовленою з плівки тваринного походження (наприклад, бичачий пузир) або штучної плівки, то через таку плівку будуть проникати молекули води (розчинника), але не молекули розчиненої речовини.

У природі не існує ідеальних мембран, які б пропускали лише молекули розчинника і не пропускали молекул розчиненої речовини. Реальні напівпроникні перегородки пропускають переважно молекули розчинника (зокрема, води) і деякою мірою затримують молекули розчиненої речовини. Тому вважати *осмос* односторонньою дифузією не зовсім правильно, оскільки проникнення молекул розчинника (води) крізь мембрану відбувається в обох напрямках із чистого розчинника у розчин (або з розбавленого розчину в концентрований) і навпаки.

Молекули розчинника будуть переміщуватися в обидві сторони через перегородку, але швидкість переміщення розчинника із зовнішньої посудини до внутрішньої буде більшою, ніж у зворотному напрямку.

*Осмос – це мимовільний (спонтанний) процес проникнення молекул розчинника в розчин, який відділений від нього напівпроникною перегородкою (М) (мембраною).*

В результаті такої односторонньої дифузії розчинника через напівпроникні перегородки М (рис. 1.26) об'єм розчину збільшується і піднімається на висоту  $h$  – виникає осмотичний тиск, який відповідає гідростатичному тиску стовпчика розчину над рівнем чистого розчинника.

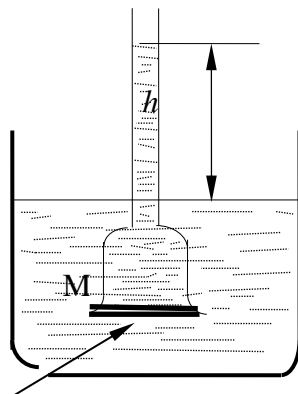


Рис. 1.26. Схема осмометра

Осмотичний тиск рівний тому тискові, який необхідно прикласти до розчину, щоб привести його в рівновагу з чистим розчинником, відділеним від нього напівпроникною перегородкою.

Осмос — це складне явище, а його природа все ще не до кінця вивчена. Незалежно від механізму явища осмосу, перехід розчинника крізь напівпроникну мембрану можна пояснити на основі термодинаміки різницею в тискові насиченої пари розчинника поза мембраною і всередині розчину. Відбувається, умовно кажучи, перегін розчинника від місця з більшим тиском пари над розчинником у розчин, де тиск пари його менший. Рівновага встановлюється за рахунок виникнення надлишкового гідростатичного тиску всередині мембрани, тобто саме осмотичного тиску. Він буде тим меншим, чим меншою буде концентрація розчину, тобто чим ближчі будуть значення концентрацій розчинника з двох боків мембрани.

Кількісно виникаючий осмотичний тиск залежить від концентрації відповідно до закону Вант-Гоффа (1884 р.) /або закону Вант-Гоффа – Пфеффера/:

*Осмотичний тиск, що проявляється речовиною в розбавленому розчині, дорівнює тому газовому тиску, який би здійснювала та ж сама речовина, якщо б у вигляді газу займала такий же об'єм, що і весь розчин.*

Використання закону газового стану, виходячи з уявлень фізичної теорії розчинів, дало змогу прийти до рівняння, представленому нижче і яке стало математичною формою рівняння Вант-Гоффа. Виходячи із закону газового стану, користуючись рівнянням Менделєєва—Клапейрона  $pV = nRT$  або  $p = \frac{n}{V}RT$ , можна зрозуміти закон осмотичного тиску. Частка  $n/V$ , тобто число молей речовини в одиниці об'єму розчину, показує його концентрацію ( $C$ ). Замінюючи  $p$  на  $\pi$  - одержуємо закон осмотичного тиску Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT,$$

де  $\Pi$  – осмотичний тиск розчину;  $c$  — концентрація розчиненої речовини;  $R$  — газова стала.

Відповідно до цього закону для одномолярного розчину ( $C = 1$  моль/л) молекулярної речовини осмотичний тиск при  $0^\circ\text{C}$  становить 22,4 атм:  $\pi = 1 \cdot 0,082 \cdot 273 = 22,4$  атм.

До цього висновку прийшов Вант-Гофф на основі теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень. Але рівняння Вант-Гоффа повністю справедливе лише за умов малих концентрацій, тобто лише для дуже розведених розчинів.

*Розчини, у яких однакова молярна концентрація, мають відповідно однаковий осмотичний тиск і називаються /за Вант-Гоффом/ ізотонічними.*

Фізико-хімічний метод дослідження, який базується на вимірюванні осмотичного тиску, називається *осмометрією /осмо-метричним методом/*. Цей метод використовують, зокрема, для визначення молекулярних мас полімерів (ВМС).

Осмотичний тиск має велике значення для життєдіяльності рослин і тварин, оскільки тканини їх клітин — це ті самі напівпроникні перегородки рослинного або

тваринного походження, а клітини наповнені водними розчинами різних біологічноактивних речовин.

### 1.5.2. Концентровані реальні розчини

#### *Відхилення концентрованих (реальних) розчинів від законів ідеальних розчинів*

Як було встановлено у 1886 році Ф.М.Раулем для ряду сумішей рідин: *відносно зниження пружності пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини  $N_2$ .*

В суміші рідин визначення поняття розчиненої речовини і розчинника умовне, і кожний із компонентів може розглядатися як розчинник. Тоді для якого-небудь компонента А розчину можна записати закон Рауля в такій формі:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A$$

*Парціальний тиск пари компонента над розчином пропорційний його мольній долі.*

Закон Рауля мав бути виведений із таких міркувань.

Нехай бінарна суміш складається з компонентів А і В, молекули яких мають однакові силові поля (наприклад, ізомери, найближчі гомологи або ізотопи), тоді сила зв'язку однорідних молекул А-А будуть дорівнювати силі зв'язку і різнорідних молекул А-В. При рівновазі кожного компонента розчину зі своїм тиском встановлюється рівність швидкості процесів конденсації та випаровування. Кількість компонента А, що переходить у пару за одиницю часу, отже, і тиск пари зменшується при розбавленні компонентом В пропорційно відносній кількості молекул, які залишились у розчині або його мольній частці  $N_A$ .

Розчини, які підпорядковуються закону Рауля, за будь-яких концентрацій, називаються ідеальними (правильними). Введення поняття ідеального розчину має велике значення для кількісної теорії розчинів. Прикладом бінарних ідеальних розчинів можуть служити рідкі суміші азоту із киснем, бензолу із хлорбензолом, бензолу із толуолом, гексану із гептаном, етилового спирту і метилового та інші.

На рис. 1.27 графічно показана залежність парціальних тисків пари компонентів від складу суміші бензолу і хлористого етилену. Загальний тиск пари над розчином є сумою парціальних тисків. При змішуванні рідких компонентів, які складають розчини, близькі до ідеальних, не виникає виділення або поглинання тепла, і об'єм розчину залишається рівним сумі об'ємів компонентів.

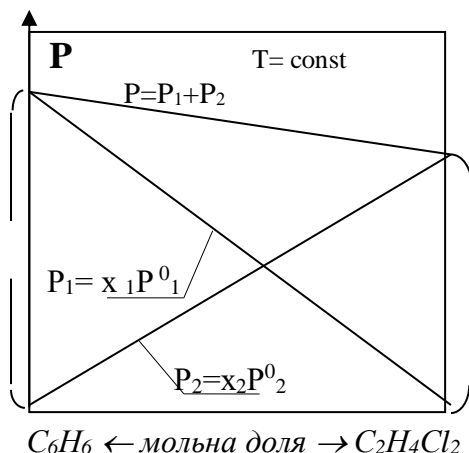


Рис. 1.27. Залежність тиску насиченої пари розчину від концентрації за законом Рауля.

Але ідеальні розчини зустрічаються рідко і переважно для сумішей, близьких за своєю хімічною природою. Для них енергія адгезії - /енергія взаємодії між різнорідними молекулами ( $2E_{A-B}$ )/ і енергія когезії /енергія взаємодії між однорідними ( $E_{A-A} + E_{B-B}$ )/ однакові, тобто  $2E_{A-B} = E_{A-A} + E_{B-B}$ . Найчастіший випадок, коли ці взаємодії не однакові ( $2E_{A-B} \neq E_{A-A} + E_{B-B}$ ). У таких випадках спостерігаються відхилення від закону Рауля (рис. 1.28). Наприклад, для розчинів ацетону із сірковуглецем спостерігається відхилення від закону Рауля у бік збільшення парціальних пружностей пару обох компонентів, а також загального тиску пару порівняно з ідеальним розчином. Такого роду відхилення від закону Рауля називають позитивними (рис. 1.28.a). Вони викликані тим, що



енергія взаємодії між різними молекулами менша, ніж між однорідними, тобто  $2E_{A-B} < E_{A-A} + E_{B-B}$  /енергія когезії перевищує енергію адгезії/, і тому потрібна менша затрата енергії для переведу в пару молекул даного компонента, оточених молекулами іншого компонента. Вважається, що у випадку позитивних відхилень розпадаються асоціати молекул речовин, які змішуються, тоді як між собою ці речовини не взаємодіють.

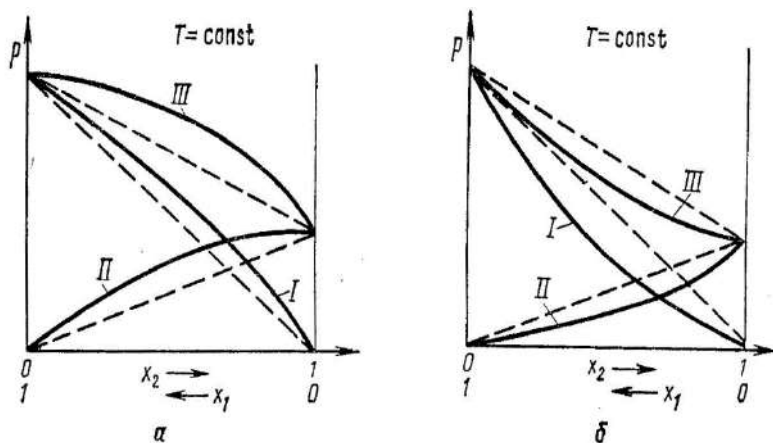


Рис. 1.28. Залежність парціального і повного тиску насиченої пари розчину від концентрації при позитивних (а) /ацетон-сірковуглець/ і негативних (б) /хлороформ-ацетон/ відхиленнях від закону Рауля

Утворення таких систем супроводжується поглинанням теплоти, збільшенням сумарного об'єму розчину. Кожна речовина мовби виштовхує іншу, в результаті тиск пари над розчином збільшується. В тих випадках, коли компоненти рідкої суміші помітно відрізняються між собою за хімічною природою, додаткові відхилення від закону Рауля можуть досягати значних величин, що характерно для рідин, які змішуються обмежено; при зниженні температури відхилення збільшується і виникає розшарування рідин.

В протилежних випадках, коли енергія адгезії перевищує енергію когезії ( $2E_{A-B} > E_{A-A} + E_{B-B}$ ), спостерігаються негативні відхилення від закону Рауля. Прикладом негативних відхилень від закону Рауля може служити суміш ацетону із хлороформом (рис. 1.28 б). Парціальні пружності парів і загальний тиск пару в цьому випадку є меншим для будь-якого складу розчину порівняно з ідеальним розчином. Утворення розчинів з негативними відхиленнями супроводжується, як правило, виділенням значної кількості теплоти і навіть явищем *контракції* - зменшенням сумарного об'єму розчину. Причина негативних відхилень від закону Рауля пов'язана з більшою енергією, яка потрібна на перехід у газову фазу молекул даного компонента, оточеного молекулами іншого компонента, завдяки більш міцному взаємозв'язку між різнорідними молекулами і тенденції до виникнення сполук між ними.

Отже, ми встановили залежність пружності пари над розчином двох компонентів від складу суміші. Аналогічні залежності можна знайти для кривих складу суміші - температури кипіння.

### ***Перший закон Коновалова і перегонка***

Якщо обидва компоненти розчину в чистому стані леткі, то пар буде вміщувати обидва компоненти. Але ж відносне вміщування компонентів у парі загалом буде відрізнятися від відносного вмісту їх у рідині.

Для простих систем легко встановити співвідношення між складом розчину і пари, рівноважної з ним. Тільки в системі, компоненти якої володіють однаковим тиском пари в чистому стані, тобто при  $P_A = P_B$ , склад пари над розчином дорівнює складу розчину (наприклад, суміш оптичних ізомерів).

В останніх випадках склад пари відрізняється від складу розчину і тим більше, чим більше відрізняються тиски пари над чистими компонентами. В простіших системах відносний вміст компонента, який має більший тиск пари в чистому стані,

завжди вищий у парі, ніж у рідині. В цьому полягає сутність першого закону Д.П. Коновалова, встановленого в 1881 р.:

*При збільшенні вмісту даної речовини в рідкій суміші збільшується його вміст у парі.*

*Над подвійною рідкою системою насичена пара відносно багатіший тим компонентом, додавання якого до системи підвищує загальний тиск пари.*



Д.П.Коновалов  
1856-1929

Тому рідкі суміші, які спроможні вже при кімнатній температурі досягати високої пружності пари, будуть закипати при більш низькій температурі.

Навпаки, суміші з малим тиском насиченої пари матимуть більш високу температуру кипіння. Все це має велике значення в процесі перегонки рідких сумішей.

**Перегонка.** *Перегонкою називають загальноприйнятий спосіб розділення сумішей рідин на частини.* Часто перегонку використовують для виділення якого-небудь компонента із складної суміші.

Перегонка базується на тому, що склад пари над рідкою сумішшю відрізняється від складу самої рівноважної суміші. В парах завжди більше того компонента, у якого тиск пари вищий, а температура кипіння нижча. Якщо одержана пара, збагачена більш легким компонентом, сконденсувати в рідину і знову нагріти до кипіння, виникає інша пара, багатша цим легким компонентом (рис. 1.29). В результаті, виконуючи такі операції багаторазово, можна виділити в пару із суміші рідину, що легко кипить. В залишку буде чиста висококипляча рідина. В цьому суть перегонки. З'єднуючи близькі за складом фракції послідовних перегонки і повторюючи фракціонування,

поступово збільшуємо маси крайніх фракцій конденсату і зменшуємо маси середніх фракцій з тим, щоб нарешті, можемо отримати чисті компоненти.

У дефлегмаційних і ректифікаційних колонках послідовні перегонки поєднуються в один автоматизований процес, який приводить до розділення компонентів рідкого розчину.

Розрізняють декілька видів перегонки: проста і дрібна (фракційна), перегонка з дефлегматором, ректифікація, перегонка з водяною парою, перегонка під вакуумом. Найбільш ефективним способом розділення подвійних і багатоша-рових рідких сумішей є *ректифікація*. Вона базується на принципі безперервного і багаторазового чергування процесів випаровування рідини і конденсації пари в одному і тому ж апараті - ректифікаційній колоні.

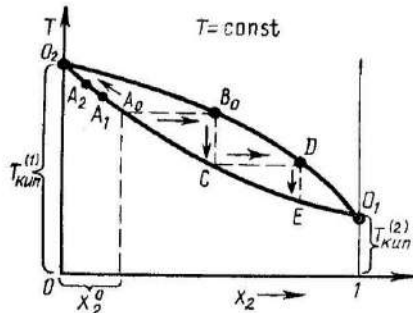


Рис. 1.29. Дрібна перегонка розчину

Такі ректифікаційні колони розділені по висоті горизонтальними полицками - «тарілками». Число таких тарілок може бути значним. Кожний акт *конденсація* ↔ *випаровування* відбувається на окремій тарілці. В лабораторних умовах висока ефективність процесу розділення досягається використанням дефлегматорів.

Ректифікація широко застосовується для розділення різних сумішей у нафтовій, нафтохімічній, коксохімічній, спиртовій і хімічній промисловості, а також при розділенні зріджених газів (повітря, коксового газу та ін.). Так, у спиртовій промисловості ректифікацію використовують для одержання чистого етилового спирту, а у виноробній промисловості для одержання коньячного спирту з виноградного вина.

### *Другий закон Коновалова і азеотропні суміші*

При достатньо сильних позитивних відхиленнях від закону Рауля на кривій загального тиску при визначеному складі з'являється максимум, а на кривій температура кипіння - склад такому складу відповідає мінімум (рис. 1.30).

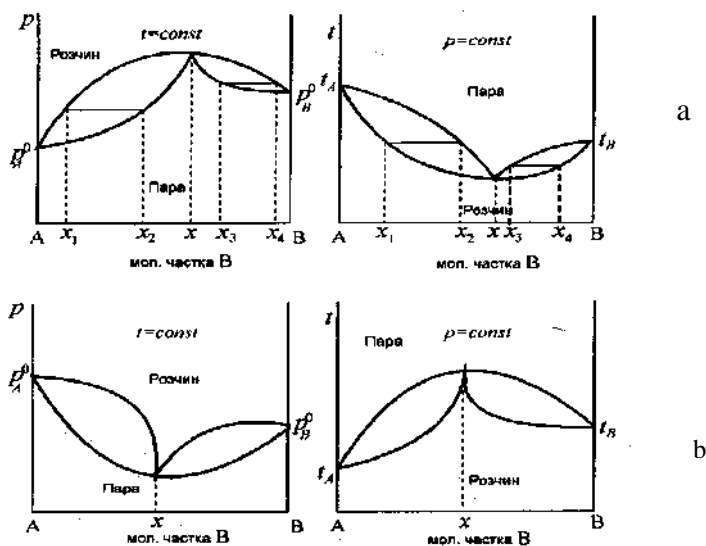


Рис. 1.30. Залежність тиск пари – склад і температура кипіння – склад для систем із значними позитивними (а) і негативними (б) відхиленнями від закону Рауля

На діаграмі температура кипіння - склад максимум на кривій загального тиску відповідає мінімуму температури кипіння при тому ж самому складі (Рис. 1.30).

В точці мінімуму криві складу пари зливаються з кривими складу рідини, тобто рідина і пар мають однаковий склад, який не змінюється при перегонці, в результаті чого суміш відганяється як чиста рідина при постійній температурі. Розділити подібні суміші перегонкою неможливо. Такі суміші одержали назву *нероздільно /постійно/ киплячих* або *азеотропних сумішей*. Залежність температур кипіння від складу для азеотропних сумішей з позитивним і негативним відхиленнями надана на

Приклади азеотропних сумішей з мінімумом і максимумом температури кипіння наведені в табл. 1.19 і 1.20.

Не зважаючи на те, що азеотропні суміші мають постійний склад і температуру кипіння, вони не є визначеними хімічними сполуками, як вважали це раніше. Склад таких сумішей змінюється з тиском. Але тільки завдяки класичним дослідженням Д.П. Коновалова (1881-1884 рр.) на основі відкритого ним **другого закону** зрештою була встановлена природа азеотропів:

*Екстремуму, тобто максимуму або мінімуму тисків пари (мінімуму або максимуму температури кипіння) подвійної рідкої системи, відповідає рідина і пара з однаковим якісним і кількісним складом.*

Таблиця 1.19. Азеотропні суміші з мінімумом температури кипіння

Суміші	Температура кипіння, °С			Вміст $m$ першої речовини в азеотропній суміші, %
	Першої речовини	Другої речовини	Азеотропної суміші	
Вода + етиловий спирт	100	78,3	78,13	4,43

Метилловий спирт + ацетон	65	56	55,95	13,5
Вода + ізопропіловий спирт	100	82	80,4	12,1
Хлороформ + етиловий спирт	61	78,3	59,0	93
Піридин + вода				
Ацетон + сірковуглець	115	100	92	59,0
	56	46,3	39,25	34,0

Таблиця 1.20. Азеотропні суміші з максимумом температури кипіння

Суміші	Температура кипіння, °С			Вміст <i>m</i> першої речовини в азеотропній суміші, %
	Першої речовини	Другої речовини	Азеотропної суміші	
Хлороформ + ацетон	61,2	56,25	64,5	79,5
Вода + хлороводень	100	-84	108,5	79,76
Вода + азотна кислота	100	86	120,5	32,0
Диметилловий ефір + хлороводень	-24	-84	-2	40

## Загальні закономірності перегонки

*Перший і другий закони Коновалова складають наукову основу процесів перегонки і ректифікації рідких сумішей. Основні особливості і послідовність цієї технології така:*

1. Спочатку переганяється речовина (або суміш), яка має найбільший тиск пари і відповідно кипить при найбільш низькій температурі.

2. В залишку при перегонці накопичується рідина (або суміш), яка має найменший тиск парів, а отже, найвищу температуру кипіння.

3. Якщо крива загального тиску пари має максимум або мінімум, то повне розділення суміші на компоненти неможливе в наслідок виникнення азеотропної суміші.

4. В азеотропній суміші склад рідини однаковий із складом рівноважної пари, тому вона переганяється до кінця при постійній температурі, подібно чистій речовині.

5. При наявності на кривій тиску пари - склад максимуму або мінімуму можливо виділити в чистому виді при перегонці тільки той компонент, який міститься в даній рідкій суміші в надлишку порівняно з складом азеотропу.

6. Якщо крива загального тиску має максимум (на діаграмі  $T_{\text{кип}}$  – склад), йому відповідає мінімум температури кипіння). Тоді спочатку переважно відганятиметься азеотропна суміш, а в залишку буде накопичуватиметься та речовина, яка була в даній суміші в надлишку порівняно з азеотропним складом.

7. Якщо крива загального тиску пару має мінімум (тобто є певний склад, що має максимальну температуру кипіння), то спочатку, головним чином, буде переганятися речовина, яка є в надлишку в даній суміші порівняно з азеотропним складом. Температура при цьому буде поступово збільшуватися, а склад рідкої суміші наблизуватиметься до азеотропного складу. Як тільки будуть досягненні температура кипіння і склад азеотропної суміші при незмінній температурі почне переганятися азеотропна суміш.



8. Розділення азеотропних сумішей на складові компоненти можливе тільки хімічним шляхом. Наприклад: для вибирання води із спирту - ректифікату (95,57%) можна зв'язати воду за допомогою кількості водовіднімаючого засобу ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

***Тиск пари над системою із взаємно нерозчинних рідин. Перегонка з парою.***

За наявності двох взаємно-нерозчинних рідин випаровування кожної із них проходить незалежно від присутності іншої і їх парціальні тиски будуть дорівнювати тискам насиченої пари кожної окремо взятої рідини при даній температурі  $P_A$  і  $P_B$ , тобто

$$P_A = P_A^0 \quad P_B = P_B^0.$$

Загальний тиск пари над такою сумішшю  $P = P_A + P_B = P_A^0 + P_B^0$

Оскільки величина тисків насичених парів рідин не залежить від кількості взятих рідких фаз, то як парціальний, так і загальний тиск пари над системою із двох рідин, які взаємно не змішуються, не буде залежати від співвідношення компонентів суміші.

Характерна особливість двошарових систем із двох взаємно нерозчинних рідин полягає в тому, що вони завжди володіють більш низькими температурами кипіння, ніж кожна рідина суміші окремо. Це пов'язано з тим, що сума  $P_A^0 + P_B^0 > P_A$ , і також ця сума  $P_A^0 + P_B^0 > P_B$ , як наслідок умови кипіння (рівність пружності пари рідини атмосферному тискові) у випадку суміші буде досягнута при більш низьких  $T_{\text{кип}}$ , ніж температура кипіння кожної рідини суміші окремо. Постійна більш низька  $T_{\text{кип}}$  суміші спостерігатиметься до тих пір, поки не зникне один із шарів. Після цього вона різко піднімається до температури кипіння компонента, що залишився.

Зниження температури кипіння рідин при виникненні двошарових систем використовується при перегонці з водяною парою, для рідин з досить високими  $T_{\text{кип}}$  і практично нерозчинних у воді. Для підвищення виходу можна

використовувати перегріту пару. Це дає можливість нагріти речовину, яка переганяється, до більш високої температури і збільшити тиск її насиченої пари, отже і мольну частку її у цієї суміші.

При перегонці з водяною парою деяких речовин спостерігається часткове розкладання і осмолення.

Часто поряд або замість перегонки з водяною парою використовують перегонку під вакуумом, але вона значно вартісніша.

### ***Питання і задачі для самоперевірки:***

1. Чому тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди менший, ніж над чистим розчинником?
2. Що називається ідеальним розчином?
3. Сформулюйте закон Рауля і напишіть його математичний вираз.
4. У чому причина позитивних і негативних відхилень від закону Рауля?
5. Сформулюйте перший і другий закони Коновалова.
6. На основі першого закону Коновалова поясніть принцип фракційної перегонки.
7. Що таке азеотропні суміші?
8. Коротко викладіть теорію електролітичної дисоціації Арреніуса.
9. Виведіть рівняння закону розведення Оствальда для бінарного електроліту.
10. Чим визначається розчинність газів у рідинах?
11. Як залежить розчинність газів у рідинах від тиску, від присутності електролітів?
12. Опишіть способи визначення молекулярної маси розчиненої речовини.
13. Розчин, що містить 0,512 г неелектроліту в 100 г бензолу, кристалізується при 5,296 °С. Температура кристалізації

бензолу  $5,5^{\circ}\text{C}$ . Кріоскопічна константа  $5,1$ . Обрахуйте мольну масу розчиненої речовини.

14. Обчисліть процентну концентрацію водного розчину цукру  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , знаючи, що температура кристалізації розчину  $t_{\text{кр}} = -0,93^{\circ}\text{C}$ . Кріоскопічна константа води -  $1,86^{\circ}$ .

15. Обчисліть температуру кристалізації розчину сечовини  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , що містить  $5\text{г}$  сечовини в  $150\text{г}$  води. Кріоскопічна константа води -  $1,86^{\circ}$ .

16. Чим відрізняється пара над розчином за складом від рівноважного розчину?

## 1.6. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

### 1.6.1. Теорія електролітичної дисоціації

#### *Відхилення розчинів електролітів від законів Вант-Гоффа і Рауля*

Закони Вант-Гоффа і Рауля можуть бути справедливими лише для ідеальних розчинів, де відсутні хімічна взаємодія між компонентами розчину, а також дисоціація або асоціація молекул розчиненої речовини.

Застосування законів Рауля і Вант-Гоффа до розчинів солей, кислот і лугів показало, що розчини цих речовин мають значно більші величини осмотичного тиску, а також більші значення зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином ніж ті, що можуть бути розраховані на підставі цих законів. Було відмічено, що розчини саме цих речовин здатні проводити електричний струм. Пізніше ці речовини були названі електролітами.

Ці розчини мають вищі точки кипіння і нижчі точки замерзання, порівняно з тими, що випливають із розрахунків за відповідними формулами законів ідеальних розчинів.

Я, Вант-Гофф дійшов висновку, що ці розчини містять більшу кількість частинок, ніж це впливає із значення молекулярної концентрації.

Щоб зробити можливим застосування законів теорії ідеальних розчинів для розчинів солей, кислот, лугів Вант-Гофф запропонував ввести до рівняння осмотичного тиску поправку, яку він назвав ізотонічним коефіцієнтом:

$$\pi = iCRT$$

Ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів осмотичний тиск  $\pi_{\text{досл.}}$ , який спостерігають у розчинах електролітів, більший теоретично розрахованого для розчину неелектроліту  $\pi_{\text{розрах.}}$ , тобто:

$$i = \pi_{\text{досл.}} / \pi_{\text{розрах.}}$$

Звідси впливає:

$$i = \frac{\pi_{\text{досл}}}{\pi_{\text{розр}}} = \frac{\Delta T_{\text{досл}}^{\text{зам}}}{\Delta T_{\text{розр}}^{\text{зам}}} = \frac{\Delta T_{\text{досл}}^{\text{кип}}}{\Delta T_{\text{розр}}^{\text{кип}}}$$

Тобто відповідно для таких розчинів пропорційно підвищуються температури кипіння, знижуються температури замерзання. Таким чином можна записати закон Рауля для електролітів

$$\Delta t_{\text{кип}} = i k_{\text{кип}} C; \quad \Delta t_{\text{зам}} = i k_{\text{зам}} C.$$

Коефіцієнт  $i$  можна визначити, якщо виміряти безпосередньо осмотичний тиск за допомогою осмометра або криоскопічним методом.