

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра токсикологічної та неорганічної хімії

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

навчальний посібник до змістового модулю №2
для студентів I курсу фармацевтичного факультету
(спеціальність «Фармація» та
«Технологія парфумерно-косметичних засобів»)

Запоріжжя

2014

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМУ
(протокол № 3 від «27» листопада 2014 року)*

**Навчальний посібник підготували співробітники кафедри
токсикологічної та неорганічної хімії ЗДМУ:**

зав. кафедри, д. фарм. н., професор Панасенко О.І.,
д.фарм. н., професор Буряк В.П.,
д. фарм. н., доцент Парченко В.В.,
к. фарм. н., доцент Кремзер О.А.,
к. фарм. н., доцент Мельник І.В.,
к. фарм. н., ст.викладач Постол Н.А.,
к. фарм. н., ст.викладач Гоцуля А.С.,
к.фарм. н., ст.викладач Куліш С.М.,
к.фарм. н., асистент Щербина Р.О.
к.фарм. н., асистент Сафонов А.А.
асистент Саліонов В.О.

Загальна хімія : навч. посіб. до змістового модулю № 2 для студентів I курсу фармац. ф-ту (спеціальність «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів») / уклад. : О. І. Панасенко [та ін.]. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2014. – 110 с.

Передмова

Даний навчальний посібник складено викладачами кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медичного університету на допомогу студентам першого курсу фармацевтичного факультету спеціальностей «Фармація» і «ТПКЗ» для оптимізації підготовки до занять з неорганічної хімії, глибшого засвоєння матеріалу, рекомендованого навчальною програмою.

Головним завданням курсу неорганічної хімії є придбання студентами теоретичних основ предмету, а також необхідних знань про хімічну систематику, про фізичні і хімічні властивості елементів та їх сполук. Окрім цього, кожен студент зобов'язаний на основі отриманих теоретичних знань уміло проводити необхідні розрахунки та вирішувати ситуаційні задачі.

Отримані знання є основою для вивчення аналітичної, органічної, біологічної, фізичної і колоїдної хімії, а також інших загальнотеоретичних дисциплін. Окрім цього, отримані базові знання є необхідними при вивченні спеціальних дисциплін, особливо фармацевтичної хімії, які формують фахівця провізора.

До посібника включено 4 теми загальної хімії, які входять до складу змістового модуля №2: «Основні закони термохімії», «Основні закони хімічної кінетики. Хімічна рівновага», «Будова атома», «Хімічний зв'язок».

ОСНОВНІ ЗАКОНИ ТЕРМОХІМІЇ

Основні поняття термохімії

Розділ хімії, який вивчає енергетичні ефекти реакцій, називається термохімією.

Усі без винятку хімічні зміни, які відбуваються в системі під час перебігу хімічних реакцій, супроводжуються вивільненням або поглинанням енергії. Під *енергією* розуміють запас роботи, яку може реалізувати система, змінюючи свій стан. Роботу й енергію вимірюють в одних і тих самих одиницях — джоулях ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$). Енергія може проявлятися у різних формах — у формі теплоти, світла, у формі виконаної електричної чи механічної роботи тощо. Зокрема, горіння магнію супроводжується вивільненням величезної кількості як теплової, так і світлової енергії (рис. 3.1).

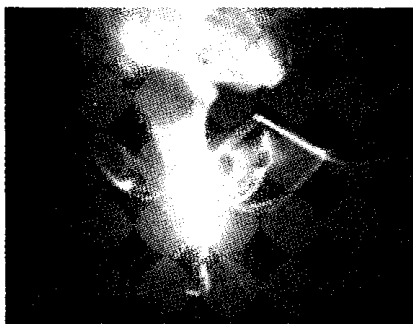
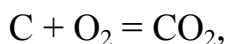


Рис. 3.1. Горіння магнієвої стрічки*

Вивільнення чи поглинання енергії є наслідком внутрішньої перебудови складових частин системи (утворення нових хімічних сполук, розчинення, зміни агрегатного стану, переходу простої речовини з однієї алотропної форми в іншу тощо). Для кількісної характеристики енергетичних ефектів хімічних реакцій всю енергію, яка у різних формах вивільнилась або поглинулась, підсумовують і виражають у джоулях або в калоріях. Цю сумарну величину називають *тепловим ефектом реакції*.

Тепловий ефект реакції — це кількість енергії, яка вивільняється або поглинається системою під час перебігу хімічного процесу. Тепловий ефект реакції залежить від кількості речовини, яка вступила або утворилась у процесі реакції. Так, наприклад, якщо спалити в кисні 12 г вугілля то тепловий ефект реакції становитиме 409,2 кДж, якщо ж замість 1 моль спалити 12 т вугілля, то тепловий ефект виявиться в мільйон разів більшим (409 200 000 кДж).



У термохімії розрізняють два типи хімічних реакцій — *екзотермічні* та *ендотермічні*.

- **Екзотермічними називаються реакції, перебіг яких супроводжується вивільненням теплової енергії (+Q, H<0)**
- **Ендотермічними називаються реакції, перебіг яких супроводжується поглинанням теплової енергії (-Q, H>0)**

Хімічні перетворення можуть відбуватися в умовах сталого тиску ($P = \text{const}$), сталого об'єму ($V = \text{const}$) і при сталій температурі ($T = \text{const}$).

- **Процеси, які відбуваються при сталому тиску, називаються ізобарними**
- **Процеси, що відбуваються при сталому об'ємі, називаються ізохорними**
- **Процеси, що відбуваються при сталій температурі, називаються ізотермічними.** Наприклад, здійснювати реакцію в умовах сталого тиску можна в реакційній колбі, сполученій з атмосферою. Однак у багатьох випадках реакції здійснюють при сталому об'ємі, тобто у закритій посудині, наприклад в автоклаві. *Автоклав* — це герметичний апарат для здійснення хімічних реакцій в умовах підвищених температури і тиску. Фазові ж перетворення (на відміну від хімічних) відбуваються при сталій температурі.
— *Перетворення, в результаті яких змінюється структура або агрегатний стан речовини, але склад залишається незмінним, називають фазовими.*
— *Хімічними називають перетворення, в результаті яких змінюється хімічний склад та структура сполук.* Щоб описати стан реальної хімічної

системи й енергетичні зміни, які в нї відбуваються, використовують так звані термодинамічні величини. До них належать *повна енергія* (E), *внутрішня енергія* (U), *ентальпія* (H), *ентронія* (S) *вільна енергія Гіббса* (G) (ізобарно-ізотермічний потенціал). Усі ці величини — це *функції стану*.

Функція стану — це така властивість системи, зміну якої можна обчислити, беручи до уваги лише початковий і кінцевий стани систем, не враховуючи способу досягнення кінцевого стану.

Спробуємо на нехімічному прикладі з'ясувати поняття функції стану. Уявімо собі, що ми перебуваємо у Львові і нам треба добратися до Сімферополя. Потрапити туди можна щонайменше двома шляхами. Насамперед — можна прямим авіарейсом Львів — Сімферополь подолати найкоротшу відстань! а можна вилетіти зі Львова у протилежному від Сімферополя напрямку, і облетівши Земну кулю, опинитися в пункті призначення. Однак коли ми вже дістанемось до Сімферополя (байдуже, в який спосіб), то потрапимо в іншу! кліматичну зону, яка характеризується певними фізичними величинами — параметрами системи (температурою, вологістю повітря тощо). Тобто можна стверджувати, що відбулися зміни властивостей системи. Ці зміни визначаються як різниця між значеннями параметрів системи відповідних кліматичних зон Львова і Сімферополя. При цьому немає потреби знати, як змінювалися ці параметри у процесі переміщення (тобто, які кліматичні зони ми проминали), варто лише знати початкові і кінцеві значення цих параметрів. Ця різниця (Δ) властивостей системи і є функція стану.

Внутрішня енергія. Ентальпія

Однією з фундаментальних функцій стану є повна енергія (E) системи, яка має три складові: кінетичну енергію руху системи як цілого ($E_{\text{кін}}$), потенціальну енергію ($E_{\text{пот}}$), яка визначається впливом на систему зовнішніх

силових полів (гравітаційного, електромагнітного тощо) і внутрішню енергію системи (U):

$$E = E_{\text{кін}} + E_{\text{пот}} + U.$$

Для термодинамічного опису вважають, що система перебуває у відносному спокої ($E_{\text{кін}} = 0$), а вплив зовнішніх полів настільки малий, що ним нехтують ($E_{\text{пот}} = 0$). Тоді повна енергія системи визначатиметься запасом її внутрішньої енергії ($E = U$).

Внутрішня енергія складається із кінетичної енергії поступального й обертального рухів молекул, енергії притягання і відштовхування між частинками, енергії електронного збудження, енергії між'ядерної і внутрішньоядерної взаємодії тощо (за винятком потенціальної і кінетичної енергії системи як цілого).

Кількісно врахувати всі складові внутрішньої енергії неможливо, та цього робити і не потрібно, бо для термодинамічного аналізу системи достатньо знати лише зміну внутрішньої енергії у разі переходу від одного стану до іншого, а не його абсолютні величини для кожного з цих станів. Різні системи по-різному обмінюються енергією. У термодинаміці розрізняють *ізолювані, закриті та відкриті системи* (рис. 3.2).

- *Якщо між системою і довкіллям відсутній обмін теплотою і масою, то така система називається ізолюваною*
- *Якщо відсутній обмін масою, а теплообмін можливий, то така система називається закритою*
- *Якщо ж система й довкілля вільно обмінюються між собою і масою, і теплотою, то така система називається відкритою (неізолюваною)*

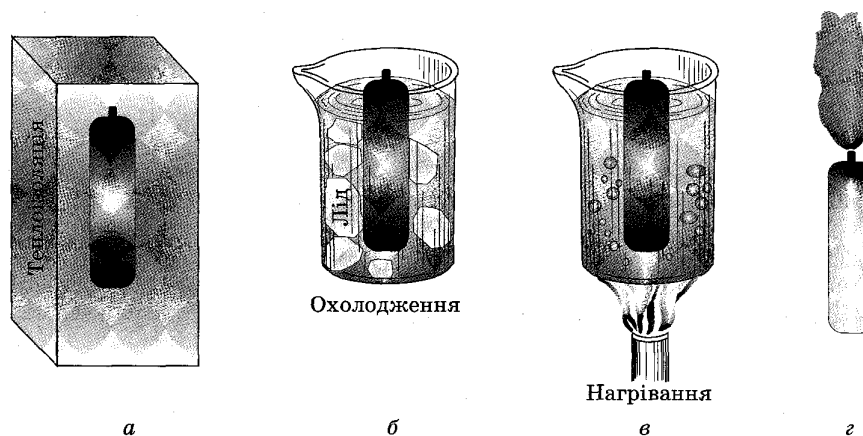


Рис. 3.2. Різні типи хімічних систем: *a* — ізольована система зі сталою масою та енергією; *б, в* — замкнута система зі сталою масою, але з енергією, яка змінюється; *г* — відкрита система, маса й енергія в яких змінюються довільно

Якщо відсутній обмін теплотою із довкіллям, то загальний запас внутрішньої енергії системи залишається сталим. Під час перебігу реакції, яка відбувається в ізольованій системі, внутрішня енергія може тільки перерозподілятися між окремими складовими частинами системи. По-різному відбуватиметься обмін енергією, залежно від термодинамічного типу реакції. Для ізохорного процесу, коли система не спроможна виконувати роботу розширення, пов'язану зі зміною об'єму, вся теплота, яка поглинається або вивільняється, зумовлює зміну внутрішньої енергії:

$$|Q_v| = |U_2 - U_1| = |\Delta U|,$$

де Q_v — тепловий ефект реакції при сталому об'ємі.

Варто відразу наголосити, що в ендотермічних процесах запас внутрішньої енергії системи збільшується ($+\Delta U$), в екзотермічних — зменшується ($-\Delta U$).

Під час ізобарного процесу вся поглинута або вивільнена системою теплота, крім зміни внутрішньої енергії (ΔU), йде на виконання роботи розширення (A) за рахунок зміни об'єму:

$$|Q_p| = |\Delta U + A|,$$

де Q_p — тепловий ефект реакції при сталому тиску.

Для наочного сприйняття фізичного змісту роботи розширення розглянемо систему, яка складається з циліндра, наповненого газом і відділеного від

зовнішнього середовища поршнем, який спроможний вільно переміщуватися без тертя (рис. 3.3).

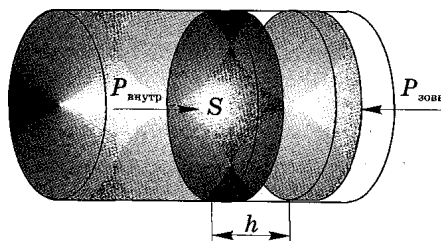


Рис. 3.3. Щодо фізичного змісту роботи розширення газу

Якщо передати певну кількість теплоти газіві, який міститься в циліндрі, то він розшириться. Якщо ж при цьому дати змогу поршневі вільно переміщуватись, то виконуватиметься робота

$$A = Fh - PSh,$$

де F — сила, яка діє на поршень; h — відстань, на яку газ переміщує поршень; S — площа внутрішньої поверхні поршня; P

Оскільки $Sh = \Delta V$, то

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

Отже, для ізобарного процесу ($P = \text{const}$)

$$|Q_p| = |\Delta U + P(V_2 - V_1)|.$$

Якщо позначити запас внутрішньої енергії системи у початковому і кінцевому станах через U_1 і U_2 , то $\Delta U = U_2 - U_1$ і

$$|Q_p| = |(U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)|$$

або

$$|Q_p| = |(U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)|$$

Уведемо нову функцію — H :

$$H = U + PV,$$

яка більша, ніж внутрішня енергія, на величину роботи розширення. Ця нова функція називається *ентальпією*, тобто тепловмістом.

Ентальпія — це функція стану, якою описують теплові ефекти ізобарних процесів, під час перебігу яких кількість теплоти, наданої

системі, витрачається на збільшення внутрішньої енергії та на виконання механічної роботи.

Отже, при сталому тиску теплота, яку система поглинає або вивільняє, йде на збільшення або зменшення ентальпії системи (ΔH):

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

Тут, як й у випадку зміни внутрішньої енергії, варто наголосити, що ентальпія системи збільшується в ендотермічних реакціях ($+\Delta H$) і зменшується в екзотермічних ($-\Delta H$). Переважну більшість хімічних реакцій зазвичай здійснюють при сталому тиску ($\Delta P = 0$). Тому для характеристики процесу зручніше користуватися не зміною внутрішньої енергії, а зміною ентальпії ΔH .

Хіміко-термодинамічні обчислення. Закони термохімії

Як і для внутрішньої енергії, абсолютні значення ентальпії визначити неможливо, бо невідомі її значення при абсолютному нулі температур (0 K). Доводиться визначати лише її зміну. Зміну ΔH , як і зміну ΔU , знаходять за теплоємністю:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \nu C_p \Delta T; \\ \Delta U &= \nu C_v \Delta T,\end{aligned}$$

де V — кількість молів речовини; C_p і C_v — мольні теплоємності при сталих тиску і об'ємі. Приклад 3.1. Теплота, яка вивільняється при повному згорянні 122,7 г вугілля, є достатньою для того, щоб нагріти 100 кг води від 20 до 30 °C. Яка ентальпія згорання цієї кількості вугілля, коли відомо, що мольна теплоємність води становить 75,3 Дж моль \cdot K). Обчислюємо ентальпію згорання 122,7 г вугілля за формулою

$$\Delta H = \nu C_p \Delta T = \frac{100000 \text{ (г)}}{18 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1})} \cdot 0,0753 \text{ (кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \cdot 10 \text{ (К)} = 4183,3 \text{ кДж}.$$

Аби можна було зіставляти теплові ефекти (ентальпії) різних процесів, термохімічні обчислення здійснюють стосовно одного моля речовини й користуються ентальпіями реакцій, зведених до стандартних умов.

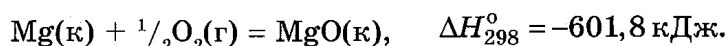
Стандартні умови в термохімії— це температура 25 °С (298,15 К), тиск 101, 325 кПа (1 атм), концентрація речовини 1 моль/л. Стандартні ентальпії позначають $\pm\Delta H_{298}$ (або спрощено $\pm\Delta H$). Знак "мінус" перед зміною ентальпії означає вивільнення системою теплоти (тобто тепловміст системи зменшується), а знак "плюс" — поглинання системою теплоти (тобто тепловміст системи збільшується).

Термохімічні рівняння

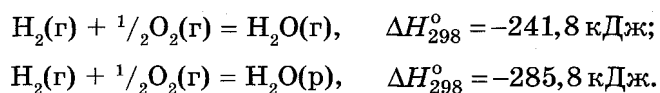
Для термохімічних обчислень користуються термохімічними рівняннями.

Термохімічними рівняннями називають таку форму запису рівнянь хімічних реакцій, в яких, поряд з хімічними символами, записують тепловий ефект реакції.

Наприклад:



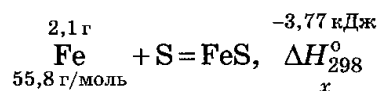
Ентальпія хімічних процесів залежить від агрегатного стану речовин, тому в термохімічних рівняннях це треба завжди зазначати: (г) — газ, (р) — рідина, (т) — тверде тіло, (к) — кристал, (р-н) — розчин тощо. Термохімічні рівняння складають так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте коефіцієнти перед формулами сполук завжди означають кількість молів речовини, тому ці коефіцієнти можуть бути дробовими числами. Ентальпії реакції пишуть у рівнянні окремо, після коми, наприклад:



Із членами термохімічних рівнянь можна здійснювати такі самі математичні операції, як і в алгебричних рівняннях, тобто члени рівняння можна

віднімати й додавати, множити й ділити на ціле число, змінювати знаки і переносити члени з однієї частини рівняння в іншу тощо.

Приклад 3.2. При взаємодії 2,1 г заліза з сіркою вивільнилось 3,77 кДж теплоти. Якою буде ентальпія реакції, якщо у взаємодію з сіркою вступить 1 моль заліза? За рівнянням реакції



знаходимо:

$$x = \frac{55,8 \text{ г/моль} \cdot (-3,77 \text{ кДж})}{2,1 \text{ г}} = -100,2 \text{ кДж/моль}.$$

Закон Лавуазьє—Лапласа

Закон Лавуазьє—Лапласа (1780) формулюється так:

Ентальпія прямої реакції за абсолютним значенням дорівнює ентальпії зворотньої реакції, взятої з протилежним знаком.

$$\Delta H_{\text{прямої}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{зворотньої}}^{\circ}$$

Наприклад, ентальпія реакції горіння кальцію у кисні становить -634,71 кДж:



Відповідно, щоб розкласти 1 моль, тобто 56 г CaO, на кальцій і кисень, потрібно витратити таку саму кількість теплоти, а саме +634,71 кДж:



Закон Гесса

Закон, який є основою термохімічних обчислень, було відкрито Г. Гессом (1840):

Сумарна ентальпія хімічного процесу не залежить від того, чи здійснювався процес в одну стадію, чи в декілька, а залежить лише від початкового і кінцевого стану заданої системи. Якби ж це було не так, тобто, якби ентальпії за однакових початкових і кінцевих стадій залежали від

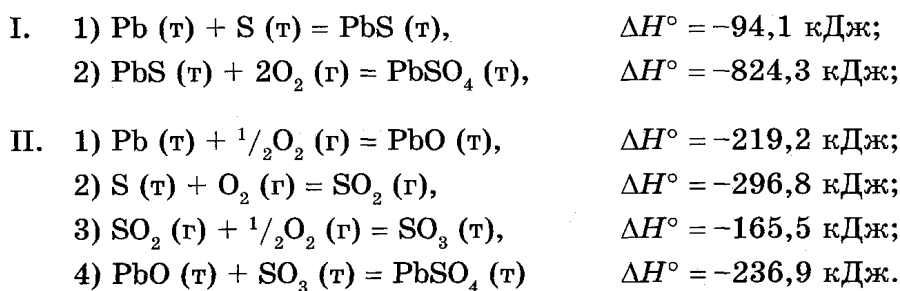
шляхів перебігу процесу, то, наприклад, здійснюючи пряму реакцію одним шляхом, а потім зворотно — іншим, можна було б отримувати енергію з нічого, а це суперечить закону збереження енергії.

Закон Гесса можна проілюструвати кількома прикладами.

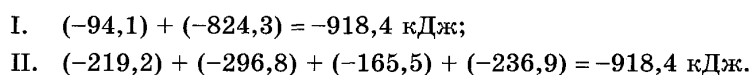
Плюмбум(II) сульфат можна отримати безпосередньо з простих речовин:



Цю саму сполуку (PbSO_4) може бути отримано двома іншими шляхами:



Підсумовуючи ентальпії у двох випадках, матимемо:



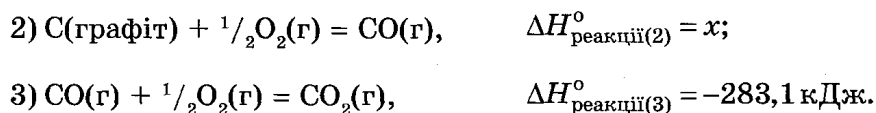
Як бачимо, сумарні значення стандартних ентальпій реакцій в обох випадках однакові.

Інший приклад.

Карбон(IV) оксид можна добувати двома різними способами. Насамперед, безпосередньою взаємодією простих речовин (реакція 1):



або через проміжну стадію утворення CO (реакція 2) з подальшим його згорянням (реакція 3):



За законом Гесса, тепловий ефект реакції (1) дорівнює сумарному тепловому ефекту реакцій (2) і (3):

$$\Delta H_{\text{реакції}(1)}^\circ = \Delta H_{\text{реакції}(2)}^\circ + \Delta H_{\text{реакції}(3)}^\circ.$$

Тепловий ефект реакцій (1) і (3) можна визначити експериментально, тоді як тепловий ефект реакції (2) виміряти неможливо, оскільки кількісно згорання графіту до карбон(II) оксиду здійснюється занадто важко. Однак $\Delta H^\circ_{\text{реакції}(2)}$ можна обчислити так:

$$\Delta H^\circ_{\text{реакції}(2)} = \Delta H^\circ_{\text{реакції}(1)} - \Delta H^\circ_{\text{реакції}(3)} = -393,6 - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж.}$$

На рис. 3.4 зображено ентальпійну діаграму, яка унаочнює щойно розглянуті процеси добування карбон(IV) оксиду.

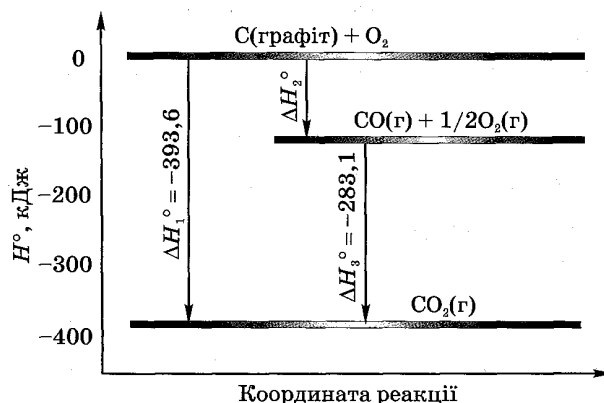


Рис. 3.4. Ентальпійна діаграма процесів добування карбон(IV) оксиду

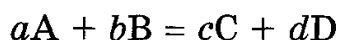
Отже, закон Гесса дає змогу обчислювати ентальпійні ефекти у тих випадках, коли їх неможливо виміряти безпосередньо.

Із закону Гесса випливають два важливих наслідки:

- 1) ентальпія утворення речовини не залежить від способу її отримання;
- 2) ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій утворення продуктів реакції мінус сума стандартних ентальпій утворення вихідних речовин:

$$\Delta H^\circ_{\text{реакції}} = \sum_n \Delta H^\circ_{\text{продуктів}} - \sum_n \Delta H^\circ_{\text{реагентів}}.$$

Для конкретної реакції



закон Гесса часто записують так:

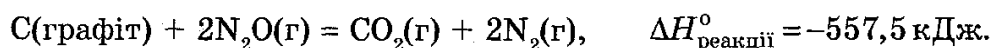
$$\Delta H^\circ_{\text{реакції}} = (c\Delta H^\circ_{\text{утв}} C + d\Delta H^\circ_{\text{утв}} D) - (a\Delta H^\circ_{\text{утв}} A + b\Delta H^\circ_{\text{утв}} B).$$

Стандартні ентальпії утворення речовин

Як випливає з другого наслідку закону Гесса, стандартні ентальпії будь-яких реакцій можна обчислювати, якщо відомі значення стандартних ентальпій утворення речовин.

Стандартна ентальпія утворення речовини — це тепловий ефект реакції утворення одного моля будь-якої хімічної сполуки з простих речовин, що перебувають у стандартних станах. При цьому вважають, що стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулю. Якщо ж проста речовина існує в кількох алотропних видозмінах, то за нуль беруть ентальпію утворення тієї алотропної форми, яка буде стійкою за стандартних умов (наприклад, для С стійкою алотропною формою буде графіт, для Р — білий фосфор, для S — ромбічна сірка тощо). Для інших алотропних форм простих речовин ентальпії утворення відрізняються від нуля і їх називають стандартними ентальпіями утворення відповідної алотропної видозміни. *Алотропія — це явище існування хімічного елемента у вигляді двох чи кількох простих речовин.* Стандартні ентальпії утворення складних речовин (хімічних сполук) виражають у кДж/моль і позначають $\Delta H_{\text{утв}298}^{\circ}$ (або спрощено $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$). Стандартні ентальпії утворення хімічних сполук встановлюють експериментально. Їхні значення для дуже багатьох речовин можна знайти в довідниках (див. додаток).

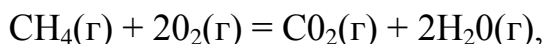
Приклад 3.3. Обчисліть $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$ $\text{N}_2\text{O}(\text{г})$, виходячи зі значень $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$ газоподібного CO_2 (-393,5 кДж/моль) і термохімічного рівняння



За законом Гесса знаходимо:

$$\Delta H_{\text{реакції}}^{\circ} = \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CO}_2) - 2\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{N}_2\text{O}), \text{ звідси —}$$
$$\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{N}_2\text{O}) = \frac{\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta H_{\text{реакції}}^{\circ}}{2} = \left(\frac{-393,5 - (-557,5)}{2} \right) = +82,0 \text{ кДж/моль.}$$

Приклад 3.4. Визначте стандартну зміну ентальпії реакції



якщо ентальпії утворення $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ і $\text{CH}_4(\text{г})$ відповідно дорівнюють -393,5, -241,8 і -74,9 кДж/моль. За законом Гесса знаходимо:

$$\Delta H_{\text{реакції}}^{\circ} = (\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})) - (\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CH}_4)).$$

Використовуючи значення умови задачі, матимемо:

$$\Delta H_{\text{реакції}}^{\circ} = -393,5 + 2 \cdot (-241,8) - (-74,9) = -802,2 \text{ кДж}.$$

За допомогою термохімічних обчислень, окрім теплових ефектів реакції, можна визначати також стандартну ентальпію згорання різних речовин, стандартну ентальпію атомізації, енергію хімічного зв'язку, енергію кристалічної ґратки, стандартну ентальпію розчинення, стандартну ентальпію сольватації (гідратації) тощо.

Стандартна ентальпія згорання

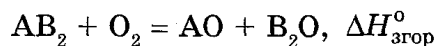
Горіння різних речовин на повітрі (у кисні) завжди супроводжується вивільненням як теплової, так і світлової енергії. Тепловий ефект процесу горіння називається *стандартною ентальпією згорання*. Цю величину виражають у кДж/моль.

Стандартна ентальпія згорання $\Delta H_{\text{згор}}$ — це тепловий ефект реакції цілковитого згорання 1 моль горючої речовини в атмосфері кисню при тиску 1 атм. Та температурі 298К.

За законом Гесса, стандартну ентальпію згорання хімічної сполуки визначають як різницю між сумою стандартних ентальпій утворення продуктів згорання (ПЗ) та стандартною ентальпією утворення відповідної горючої речовини (ГР), оскільки стандартна ентальпія утворення кисню, як простої речовини, дорівнює нулю:

$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{ПЗ}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ГР}}^{\circ},$$

або для конкретного випадку



$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = (\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(AO) + \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(B_2O)) - \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(AB_2).$$

Варто зазначити, стандартна ентальпія згоряння простих речовин визначається тільки як сума стандартних ентальпій утворення продуктів згоряння (ПЗ).

Приклад 3.4.1. Визначте стандартну ентальпію згоряння карбон(IV) сульфідом $CS_2(\text{г}) + 3O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) + 2SO_2(\text{г})$,

якщо ентальпії утворення $CO_2(\text{г})$, $SO_2(\text{г})$ і $CS_2(\text{г})$ відповідно дорівнюють -393,5, -296,8 і +147,3 кДж/моль.

Знаходимо стандартну ентальпію згоряння CS_2 за рівнянням

$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = (\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(CO_2) + 2\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(SO_2)) - \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(CS_2).$$

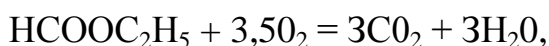
Використовуючи значення умови задачі, матимемо:

$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = -393,5 + 2 \cdot (-296,8) - (+147,3) = -1134,4 \text{ кДж.}$$

Верхня й нижня стандартні ентальпії згоряння. Часто в процесі згоряння багатьох речовин утворюється вода. При цьому значення стандартної ентальпії згоряння буде залежати від агрегатного стану утвореної води. Тому розрізняють верхню й нижню стандартні ентальпії згоряння.

- **Верхня стандартна ентальпія згоряння $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}$ (верхня) визначається за умов, що вода в продуктах згоряння перебуває у рідкому стані.**
- **Нижня стандартна ентальпія згоряння $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}$ (нижня) визначається за умов, що вода в продуктах згоряння залишилася у вигляді пари.**

Приклад 3.4.2. Обчисліть верхню й нижню стандартні ентальпії згоряння етилформиату:



якщо ентальпії утворення $CO_2(\text{г})$, $H_2O(\text{г})$, $H_2O(\text{р})$, і $HCOOC_2H_5(\text{г})$ відповідно дорівнюють -393,5, -241,8, -285,8 і -371,2 кДж/моль.

Керуючись законом Гесса, який для реакції горіння етилформиату записується так:

$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = (3\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 3\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})) - \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{HCOOC}_2\text{H}_5),$$

визначаємо величини $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}$ (верхня) і $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}$ (нижня):

$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} (\text{верхня}) = 3 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - (-371,2) = -1667,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} (\text{нижня}) = 3 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-241,8) - (-371,2) = -1535,7 \text{ кДж/моль}.$$

Теплотворна спроможність горючих речовин. При спалюванні однакових кількостей різних горючих речовин отримують різну кількість теплоти. Тому для оцінювання якості горючої речовини, як можливого палива, визначають її теплотворну спроможність. Теплотворну спроможність горючих речовин виражають у кДж/кг і обчислюють за формулою

$$Q_{\text{ГР}} = \left(-\frac{\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} \cdot 1000}{M_{\text{ГР}}} \right),$$

де $M_{\text{ГР}}$ — мольна маса горючої речовини.

Для горючих речовин органічного походження теплотворна спроможність неабияк залежить від умісту карбону і гідрогену в речовині. У табл. 3.1 зіставляються усереднені склади органічної маси та теплотворна спроможність різних видів палива:

Таблиця 3.1. Склад та теплотворна спроможність різних видів палива

Вид палива	ω. %			Теплотворна спроможність, кДж/кг
	Карбон	Гідроген	Оксиген, нітроген і сульфур	
Сухе дерево	50	6	44	18 828
Сухий торф	59	6	35	22 594
Буре вугілля	69	5,5	25,5	28 033
Кам'яне вугілля	82	4,3	13,7	35 146
Антрацит	95	2,2	2,8	33 890
Деревне вугілля	100	—	—	33 807

Нафта	85,5	14,2	0,3	43 932
-------	------	------	-----	--------

Температура горіння речовин. Енергія, яка вивільняється в зоні горіння, витрачається, в основному, на підготовку горючої суміші до горіння, нагрівання продуктів згоряння та на розсіяння теплоти із зони горіння у довкілля. **Температура, до якої нагріваються продукти згоряння, називається температурою горіння.** На розігрівання продуктів згоряння витрачається теплота, яку можна представити формулою:

$$Q_{\text{ПЗ}} = V_{\text{ПЗ}} C_{\text{ПЗ}} (T_{\text{гор}} - T_0),$$

де $V_{\text{ПЗ}}$ — об'єм продуктів згоряння; $C_{\text{ПЗ}}$ — усереднена теплоємність 1 л продуктів згоряння; T_0 — початкова температура системи; $T_{\text{гор}}$ — температура горіння. У загальному випадку температуру горіння визначають як:

$$T_{\text{гор}} = \frac{Q_{\text{ПЗ}}}{C_{\text{ПЗ}} V_{\text{ПЗ}}} + T_0.$$

Розрізняють калориметричну та дійсну температуру горіння. Під *калориметричною* температурою горіння розуміють температуру, до якої нагріваються продукти згоряння у разі дотримання таких умов:

- уся теплота, яка вивільнилася в процесі горіння, витрачається на нагрівання продуктів згоряння ($Q_{\text{ПЗ}} = |\Delta H_{\text{згор (нижня)}}^{\circ}|$);
- відбувається повне (стехіометричне) згоряння горючої суміші;
- при утворенні продуктів згоряння подальшої термічної дисоціації не відбувається;
- горюча суміш перебуває при початковій температурі 273 К та тиску 101,3 кПа.

Дійсна температура горіння — це температура, до якої нагріваються продукти згоряння в реальних умовах, при цьому припускається, що горіння може здійснюватися з надлишком чи нестачею повітря, зі значними тепловтратами, а початкові умови можуть відрізнитися від нормальних.

Стандартна ентальпія атомізації.

Утворення кристалів простих і складних речовин з окремих атомів завжди супроводжується вивільненням енергії, яку називають *атомарною енергією утворення речовини*. Ця енергія чисельно дорівнює *ентальпії атомізації* $\Delta H^\circ_{\text{ат}}$, узятій з протилежним знаком, її виражають у кДж/моль.

Стандартна ентальпія атомізації речовини — це енергія, яка поглинається при розкладанні 1 моль речовини з утворенням нейтральних атомів у газоподібному стані при тиску 1 атм.

Наприклад, $\text{C(графіт)} \xrightarrow{\text{Атомізація}} \text{C(г)}, \quad \Delta H^\circ_{\text{ат}} = +718 \text{ кДж/моль.}$

Енергія хімічного зв'язку

Для простих речовин, молекули яких складаються з двох атомів, сполучених одинарним зв'язком (наприклад H_2 , Cl_2 тощо), стандартну ентальпію атомізації називають стандартною ентальпією розщеплення хімічного зв'язку, або енергією хімічного зв'язку $\Delta H^\circ_{\text{ат}} = E_{\text{зв}}$. Енергію одного хімічного зв'язку двохатомної молекули виражають в електронвольтах ($1 \text{ eV} = 1,60218 \cdot 10^{-22} \text{ кДж}$). Однак у термохімії легше визначати енергію одного моля хімічних зв'язків, яку виражають у кДж/моль. Перевідний коефіцієнт між eV і кДж/моль визначають із співвідношення:

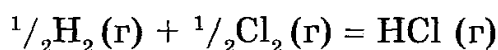
$$1 \text{ eV} = 1,60218 \cdot 10^{-22} \text{ кДж} \times 6,022137 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96,487 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Енергія хімічного зв'язку — вимірюється роботою, яку треба виконати для того, щоб розщепити 1 моль хімічних зв'язків двохатомної молекули.

Як і для простих речовин, енергію хімічного зв'язку можна визначити для будь-якої двохатомної молекули, наприклад, HCl . Для молекул, які мають у своєму складі більше двох атомів, застосовують поняття *середньої енергії хімічного зв'язку*. Так, для молекули амоніаку NH_3 енергія зв'язку N-H дорівнює

$$E_{\text{зв(N-H)}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{ат}}}{3}$$

Для більшості речовин енергії хімічних зв'язків визначають експериментально (див. табл. 5.4 і 5.5), і ці значення можна використовувати для обчислень стандартних ентальпій утворення речовин та стандартних ентальпій хімічних реакцій. Обчислюючи стандартні ентальпії утворення речовин, треба пам'ятати, що тепловий ефект утворення хімічної сполуки з простих речовин завжди менший, аніж тепловий ефект її утворення з вільних атомів на величину стандартної ентальпії атомізації простих речовин. Так, для реакції



експериментально встановлено, що $\Delta H_{\text{утв}} \text{HCl}(\text{г}) = -92$ кДж/моль. Зважаючи на закон Лавуазьє—Лапласа і другий наслідок закону Гесса, можна записати, що

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{HCl}) &= \Delta H_{\text{утв. зв}}^{\circ}(\text{H-Cl}) - \left(\frac{1}{2} \Delta H_{\text{утв. зв}}^{\circ}(\text{H-H}) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{утв. зв}}^{\circ}(\text{Cl-Cl}) \right) = \\ &= -E_{\text{зв}}(\text{H-Cl}) - \left(-\frac{1}{2} E_{\text{зв}}(\text{H-H}) + \left(-\frac{1}{2} E_{\text{зв}}(\text{Cl-Cl}) \right) \right) = \\ &= \left(\frac{1}{2} E_{\text{зв}}(\text{H-H}) + \frac{1}{2} E_{\text{зв}}(\text{Cl-Cl}) \right) - \left(E_{\text{зв}}(\text{H-Cl}) \right). \end{aligned}$$

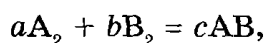
Використовуючи значення енергій хімічних зв'язків H-H, Cl-Cl і H-Cl, які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 435, 243 і 431, тепер обчислимо $\Delta H_{\text{утв}} \text{HCl}(\text{г})$:

$$\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{HCl}) = \frac{435 \text{ кДж/моль}}{2} + \frac{243 \text{ кДж/моль}}{2} - 431 \text{ кДж/моль} = -92 \text{ кДж/моль}.$$

У загальному випадку тепловий ефект будь-якої реакції дорівнюватиме:

$$\Delta H_{\text{реакції}}^{\circ} = \sum_n E_{\text{зв}}(\text{реагентів}) - \sum_n E_{\text{зв}}(\text{продуктів}).$$

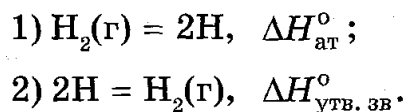
Для будь-якої хімічної реакції, перебіг якої відбувається за схемою



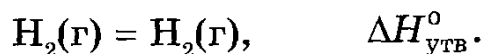
$$\Delta H_{\text{реакції}}^{\circ} = (aE_{\text{зв}}(\text{A-A}) + bE_{\text{зв}}(\text{B-B})) - (cE_{\text{зв}}(\text{A-B})).$$

З цього співвідношення стає зрозумілим, чому стандартна ентальпія утворення простих речовин береться за нуль. Енергія, яка вивільнюється в процесі утворення хімічного зв'язку між однойменними атомами, повністю

витрачається на атомізацію простої речовини. Наприклад, утворення молекули H_2 можна записати двома послідовними стадіями:



Сумарне ж рівняння виглядатиме так:



Тоді

$$\Delta H_{\text{утв.}}^{\circ}(H_2) = E_{\text{зв.}}^{\circ}(H-H) - E_{\text{зв.}}^{\circ}(H-H) = 435 \text{ кДж/моль} - 435 \text{ кДж/моль} = 0.$$

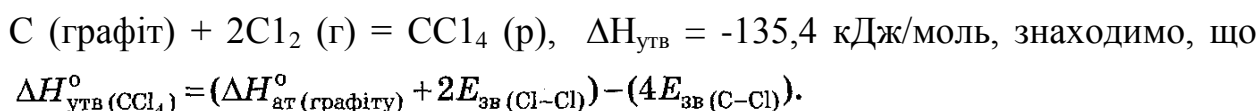
Приклад 3.5. Обчисліть $\Delta H_{\text{реакції}}$



якщо відомо, що енергія зв'язків N-H і N-Cl відповідно дорівнює 391 і 200 кДж/моль, а стандартна ентальпія атомізації хлору і гідрогенхлориду — 243 і 432 кДж/моль. За законом Гесса знаходимо:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакції}}^{\circ} &= (3E_{\text{зв.}}^{\circ}(N-H) + E_{\text{зв.}}^{\circ}(Cl-Cl)) - (2E_{\text{зв.}}^{\circ}(N-H) + E_{\text{зв.}}^{\circ}(N-Cl) + E_{\text{зв.}}^{\circ}(H-Cl)) = \\ &= (3 \cdot 391 + 243) - (2 \cdot 391 + 200 + 432) = +2 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Приклад 3.6. Визначте енергію зв'язку C-Cl у молекулі CCl_4 , якщо стандартні ентальпії атомізації графіту і хлору відповідно дорівнюють 718 та 243 кДж/моль, а $\Delta H_{\text{утв.}}^{\circ} CCl_4(p)$ становить -135,4 кДж/моль. Виходячи з термохімічного рівняння реакції



Звідси —

$$E_{\text{зв.}}^{\circ}(C-Cl) = \frac{\Delta H_{\text{ат}}^{\circ}(\text{графіту}) + 2E_{\text{зв.}}^{\circ}(Cl-Cl) - (\Delta H_{\text{утв.}}^{\circ}(CCl_4))}{4} = \frac{718 + 2 \cdot 243 - (-135,4)}{4} = 334,85 \text{ кДж/моль}.$$

Енергія кристалічної ґратки

Поняття енергії хімічного зв'язку є універсальним, і його однаково застосовують як до молекул, так і до конденсованих систем. Енергія системи при переході від молекул у газовій фазі до кристалу змінюється, бо при

цьому змінюються найближче оточення та енергетичний стан атомів. У разі утворення кристала з газоподібних молекул вивільняється енергія, яка є наслідком упорядкованого розміщення атомів у кристалічній ґратці. Для того, щоб цінити величину цієї енергії, треба порівняти між собою енергії хімічного зв'язку в кристалі і в газоподібній молекулі. Утворення кристалічних простих речовин з окремих атомів завжди супроводжується вивільненням енергії, яка чисельно дорівнює стандартній ентальпії атомізації $\Delta H_{\text{ат}}$, взятої з протилежним знаком.

На відміну від кристалів простих речовин йонні кристали побудовані з окремих йонів, які закономірно розташовані у вузлах кристалічної ґратки. Тому для того, щоб кількісно описувати теплові ефекти, пов'язані з утворенням йонних кристалів, послуговуються поняттям енергії кристалічної ґратки.

Енергія кристалічної ґратки йонного кристала ($E_{\text{ґратки}}$) — вимірюється роботою, яку потрібно виконати для розщеплення 1 моль кристалічної речовини з утворенням окремих йонів у газовій фазі при тиску 1 атм.

Стандартна ентальпія розчинення та гідратації (сольватації).

Процес розчинення будь-якої речовини (газоподібної, рідкої чи твердої) у воді або в іншому розчиннику може супроводжуватися як вивільненням, так і поглинанням теплоти.

Стандартна ентальпія розчинення ($\Delta H_{\text{розч}}$) — це тепловий ефект розчинення 1 моль речовини при тиску 1 атм у певній кількості розчинника, наприклад у 100 г або 1000 г, або у невизначеній кількості розчинника.

Зміна ентальпії системи під час розчинення — це сумарна величина, яка складається із її зміни внаслідок руйнування вихідної структури речовини ґратки (для йонних кристалів) або $E_{\text{структ}}$ (для рідин і молекулярних кристалів)) і її зміни, зумовленої гідратацією (сольватацією) молекулами

розчинника молекул або йонів розчиненої речовини ($\Delta H_{\text{гідр}}$ (для води) або $\Delta H_{\text{сольв}}$ (для інших розчинників):

$$\Delta H_{\text{розч}}^{\circ} = E_{\text{ґратки}} + \Delta H_{\text{гідр}}^{\circ}.$$

Стандартна ентальпія гідратації (сольватації) — це кількість теплоти, яка вивільняється під час приєднання молекул води (гідратація) чи, взагалі, частинок розчинника (сольватація) до 1 моль частинок розчиненої речовини. Ця величина $\Delta H_{\text{гідр}}$ (або $\Delta H_{\text{сольв}}$) чисельно дорівнює енергії гідратації $E_{\text{гідр}}$ (чи енергії сольватації $E_{\text{сольв}}$), узятій з протилежним знаком, тобто ентальпії відщеплення молекул розчинника від частинок розчиненої речовини. Зрозуміло, що $\Delta H_{\text{гідр}}^{\circ} = -E_{\text{гідр}}$ (або $\Delta H_{\text{сольв}}^{\circ} = -E_{\text{сольв}}$). Отже, зміну ентальпії системи у разі розчинення речовин визначають як різницю між енергією, яка витрачається на руйнування вихідної структури речовини, і енергією гідратації (сольватації) частинок розчинником:

$$\Delta H_{\text{розч}}^{\circ} = E_{\text{ґратки}} - E_{\text{гідр}}.$$

Очевидно, що в разі розчинення газів $\Delta H_{\text{розч}}^{\circ} = -E_{\text{гідр}}$, тобто $\Delta H_{\text{розч}}^{\circ} < 0$, бо немає потреби витрачати енергію на руйнування структури газу, якої не існує. Тому розчинення газів — це завжди екзотермічний процес. Чим більша енергія зв'язку між частинками у речовині, тим вища $E_{\text{ґратки}}$ ($E_{\text{структ}}$). Для молекулярних кристалів і рідин сили вандерваальсової взаємодії між молекулами, і навіть водневі зв'язки, не є достатньо міцними, і зазвичай $E_{\text{ґратки}}$ ($E_{\text{структ}}$) залишається меншою від $E_{\text{гідр}}$. Тому розчинення таких речовин, як, наприклад, цукор, гліцерин, спирт тощо, є теж екзотермічним процесом. Якщо при розчиненні молекулярних речовин не відбувається помітної гідратації (сольватації) їхніх молекул ($E_{\text{гідр}} \rightarrow 0$), а самі молекули неполярні ($E_{\text{ґратки}} \rightarrow 0$), то розчинення практично не супроводжується тепловим ефектом. Таке можна спостерігати під час розчинення йоду в карбон (IV) хлориді (CCl_4). Тут "рушійною силою" процесу є збільшення ентропії, про що йтиметься згодом. Тепловий ефект розчинення може бути нульовим і при

великих значеннях $E_{\text{ґратки}}$ і $E_{\text{ґідр}}$, якщо їхні величини матимуть однакові абсолютні значення. У разі розчинення йонних кристалів (та інших сполук, у яких під дією розчинника відбувається руйнування хімічних зв'язків) величина $E_{\text{ґратки}}$ настільки велика, що енергетичні витрати, які пов'язані з руйнуванням кристалічної ґратки, не завжди компенсуються енергією взаємодії розчинника з утвореними йонами. Тоді $E_{\text{ґратки}} > E_{\text{ґідр}}$ і $\Delta H^{\circ}_{\text{розч}}$ набуде позитивного значення — процес розчинення буде ендотермічний.

Приклад 3.7. Визначте величину теплового ефекту розчинення натрію хлориду у воді, якщо відомо, що енергія його кристалічної ґратки $E_{\text{ґратки}} = 764$ кДж/моль, а енергії ґідратації йонів Na^+ і Cl^- при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідно дорівнюють 410 і 350 кДж/моль. Зважаючи на те, що

$$E_{\text{ґідр}}(\text{NaCl}) = E_{\text{ґідр}}(\text{Na}^+) + E_{\text{ґідр}}(\text{Cl}^-) = 760 \text{ кДж/моль},$$

знаходимо:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{розч}}(\text{NaCl}) = E_{\text{ґратки}}(\text{NaCl}) - E_{\text{ґідр}}(\text{NaCl}) = 764 - 760 = 4 \text{ кДж/моль}.$$

Як бачимо, процес розчинення натрію хлориду у воді — ендотермічний процес.

Приклад 3.8. Визначте $\Delta H_{\text{ґідр}}$ карбон(IV) оксиду і метанолу під час їхнього розчинення у воді. Значення $\Delta H^{\circ}_{\text{розч}}$ для CO_2 і CH_3OH відповідно дорівнюють -19,7 і -1,55 кДж/моль. Оскільки $E_{\text{структ}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 38$ кДж/моль, а $E_{\text{структ}}(\text{CO}_2) = 0$, знаходимо:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{розч}} = E_{\text{ґратки}} + \Delta H^{\circ}_{\text{ґідр}}.$$

Звідси
$$\Delta H^{\circ}_{\text{ґідр}} = \Delta H^{\circ}_{\text{розч}} - E_{\text{ґратки}}.$$

Тоді для CO_2 —
$$\Delta H^{\circ}_{\text{ґідр}} = \Delta H^{\circ}_{\text{розч}} = -19,7 \text{ кДж/моль},$$

а для CH_3OH —
$$\Delta H^{\circ}_{\text{ґідр}} = -1,55 - 38 = -39,55 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартні ентальпії фазових перетворень

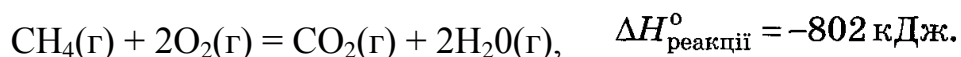
Уже йшлося про те, що перетворення речовин можуть бути як хімічними, так і фазовими. Коли речовина топиться, кажуть, що з нею відбувається фазове перетворення: тверда речовина перетворюється на рідину. Інші фазові перетворення відбуваються в точці кипіння, коли рідина перетворюється на газ, при температурі сублімації, коли тверда фаза, минаючи рідкий стан, перетворюється в газову фазу, і при температурі алотропного перетворення, коли одна тверда фаза перетворюється на іншу. За звичайних умов при сталому тиску фазові перетворення в індивідуальних речовинах відбуваються ізотермічно, тобто топлення відбувається при одній точно визначеній температурі топлення; кипіння — при визначеній температурі кипіння; сублімація — при визначеній температурі сублімації; алотропне перетворення — при температурі алотропного перетворення. Хоч температура під час фазових перетворень не змінюється, все ж для їхнього здійснення потрібна енергія, яку система поглинає (або вивільняє) у формі теплоти. Це так звана прихована теплота, яку не можна виявити за зміною температури, але яка обов'язково повинна надходити до системи (або вивільнятися нею) для руйнування структури однієї фази й утворення структури іншої. Залежно від виду фазового перетворення, розрізняють різні типи стандартних ентальпій фазових перетворень. Для деяких з них ми подамо визначення:

- **Стандартна ентальпія топлення ($\Delta H_{\text{топл}}^0$)** — це кількість теплоти, яка поглинається системою при перетворенні 1 моль твердої речовини в рідку за стандартних умов.
- **Стандартна ентальпія випаровування ($\Delta H_{\text{вип}}^0$)** — це кількість теплоти, яка поглинається системою при перетворенні 1 моль рідкої речовини в газоподібну за стандартних умов.

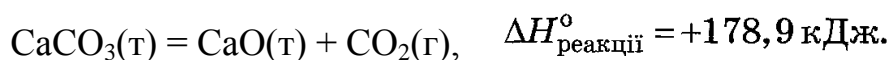
- **Стандартна ентальпія сублимації** ($\Delta H^0_{\text{субл}}$) — це кількість теплоти, яка поглинається системою при перетворенні 1 моль твердої речовини в газоподібну за стандартних умов.
- **Стандартна ентальпія алотропного перетворення** ($\Delta H^0_{\text{ал.п}}$) — це кількість теплоти, що поглинається системою при переході 1 моль речовини з одного твердого стану в інший за стандартних умов.

Ентропія. Ізобарно-ізотермічний потенціал

З курсу фізики відомо, що тіло спонтанно може здійснювати ту дію, внаслідок якої запас енергії тіла зменшується. При цьому тілом виконуватиметься робота або вивільнятиметься еквівалентна кількість теплоти. Кожна система — речовина або сукупність речовин — намагається перейти в стан з найменшим запасом енергії, тому можна стверджувати, що спонтанний перебіг будь-якої реакції має супроводжуватися зменшенням внутрішньої енергії. В ізохорному процесі ($V = \text{const}$) система прагне перейти в стан із мінімальним значенням U ($\Delta U < 0$), в ізобарному процесі ($P = \text{const}$) — у стан з мінімальним значенням H ($\Delta H < 0$). Ми знаємо, що коли реакція супроводжується вивільненням теплоти (екзотермічна реакція), то її перебіг завжди відбувається спонтанно. Яскравим прикладом таких реакцій є горіння метану, вугілля, нафти тощо:

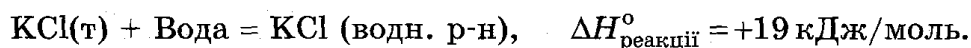


Навпаки, багато ендотермічних реакцій відбуваються лише під дією зовнішніх чинників, наприклад, розкладання кальцію карбонату здійснюється при нагріванні до високих температур:

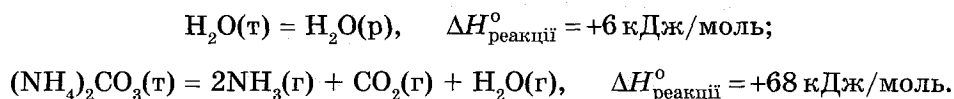


Однак робити висновок про те, що всі спонтанні реакції — це екзотермічні реакції, не можна, бо деякі ендотермічні реакції теж відбуваються спонтанно.

Наприклад, добре відомо, що розчинення калію хлориду у воді відбувається спонтанно з поглинанням теплоти:



Топлення льоду або дисоціація амонію карбонату — це теж спонтанні процеси, які відбуваються з поглинанням теплоти:



Як бачимо, *енергетичний* чинник ($\Delta H_{\text{реакції}}$), який визначає можливість перебігу реакції, не єдиний. Для визначення спонтанності переходу системи в той чи інший стан потрібно зважати на ще один чинник, так званий *структурний*, або *ентронійний*. Три приклади фізичних і хімічних перетворень, про які щойно йшлося, мають одну спільну рису: усі ці спонтанні зміни зумовлені переходом із впорядкованого стану частинок у менш впорядкований. Наприклад, розчинення калію хлориду супроводжується порушенням регулярності кристалічної ґратки — виникає хаотичний розподіл йонів у розчині; у разі топлення льоду регулярна система водневих зв'язків у льоді замінюється хаотично розташованими асоціатами молекул води у середовищі рідкої води; у разі дисоціації амонію карбонату з 1 моль кристалічної речовини утворюється 4 моль газоподібних продуктів. У природі всі процеси відбуваються так, що система прагне перейти з більш упорядкованого в менш упорядкований стан. З практики відомо, що неупорядкованість усталюється спонтанно, тоді як для того, щоб упорядкувати систему, треба виконати певну роботу. Так, наприклад, якщо сполучити наповнену газом посудину А з вакуумованою посудиною Б (рис. 3.5), то після відкриття крана газ за певний час рівномірно заповнить обидві посудини.

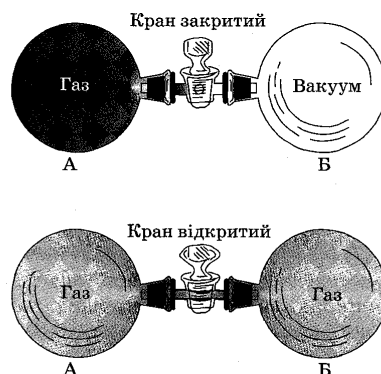


Рис. 3.5. До пояснення фізичного змісту ентропії

До пояснення фізичного змісту ентропії

Однак при відкритому крані імовірність зворотнього переходу газу з посудини Б у посудину А дуже мала, тобто, попри безладний рух молекул газу у двох посудинах, імовірність такого стану, коли всі молекули водночас перебуватимуть в одній посудині, практично дорівнює нулю. Отже, щоб оцінити можливість перебігу процесу, треба враховувати такий чинник, як імовірність його здійснення, про який ітиметься далі.

Термодинамічна імовірність стану системи

Якщо реальне тіло розглядати як сукупність величезної кількості частинок, які практично неможливо розрізнити, то визначення і передбачення їхнього місцезнаходження може бути здійснене на основі оцінки імовірності. Очевидно: чим більша кількість таких положень, яких може набувати частинка, тобто чим більший набір варіантів стану, в яких вона може існувати, тим більша імовірність того, що один із таких станів буде реалізований частинкою. Це можна пояснити на прикладі, взятому з теорії гри в "кості" — одного з розділів теорії імовірності. Якщо припустити, що два однакових гральних кубики, на гранях яких нанесено вічка — від 1 до 6, — це дві частинки речовини, тоді кількість вічок, яка випадає на кожному кубіку, буде характеризувати стан окремої частинки, а сума вічок, яка випадає на двох кубиках, — мікростан системи в цілому. Сума вічок, яка дорівнює двом (або дванадцяти), отримується лише у разі реалізації одного

варіанта розташування кубиків, коли на верхній грані кожного кубика виявиться одне вічко (або шість вічок) (рис. 3.6, а). Отже, кількість мікростанів системи, яку реалізує цей варіант, дорівнює 1. Сума вічок, що дорівнює трьом, досягається через реалізацію двох варіантів кубиків — коли перший кубик показує 1, а другий 2 і, навпаки, коли перший показує 2, а другий 1. Незавжно перекопатися, що максимальна кількість комбінацій чисел на двох кубиках відповідає сумі вічок, яка дорівнює семи (1 + 6, 6 + 1, 2 + 5, 5 + 2, 3 + 4, 4 + 3) (рис. 3.6, б). Ці шість комбінацій, які відповідають кількості мікростанів системи, з погляду макростанів, не розрізняються, тобто сума вічок 7 — це є тільки один із макростанів. У нашому прикладі кількість макростанів дорівнює одинадцяти (тобто це всі суми вічок від 2 до 12). Природно, що випадання семи вічок — це найбільш імовірна подія, бо іншим сумамам відповідає менша кількість комбінацій чисел на двох кубиках.

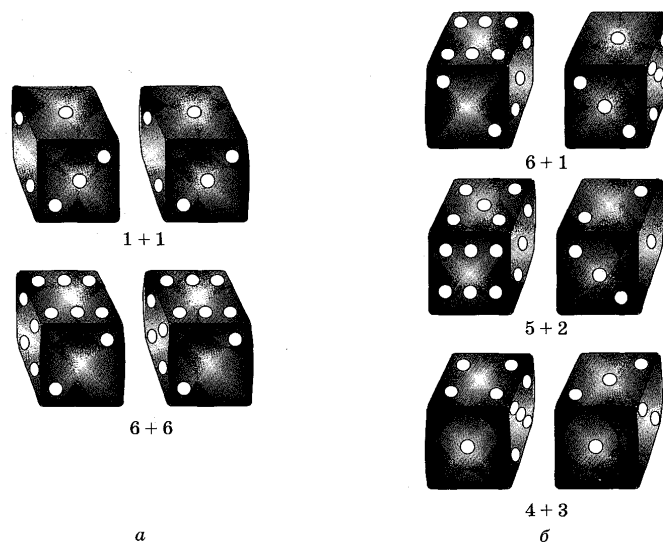


Рис. 3.6. Найменш (а) і найбільш (б) імовірні варіанти випадання вічок

Кількість мікростанів, що відповідають заданому макростану системи, називається *термодинамічною вірогідністю стану* ω . Можна записати, що

$$W = \frac{\text{Кількість мікростанів}}{\text{Кількість макростанів}}$$

Отже, для суми вічок 2 і 12

$$W = \frac{1}{11} = 0,091,$$

тоді як для суми вічок 7

$$W = \frac{6}{11} = 0,545.$$

Система спонтанно опиняється у тому стані, якому відповідає найбільша кількість можливостей його реалізації. Іншими словами, *ізольована система прагне досягти термодинамічно найбільш вірогідного стану* — такого макроскопічного стану, якому відповідає максимальна кількість мікроскопічних станів. У разі зростання кількості частинок термодинамічна вірогідність виражається ще більшим співвідношенням чисел. Уже йшлося про те, що при заданих умовах (два кубики) найбільш вірогідний варіант макростану системи (сума вічок) відповідає семи вічкам. Але нам не відомо, який саме мікростан з шести можливих здійсниться певної миті. Отже, системи спонтанно прагнуть перейти у стан, який характеризується найбільшим безладом у розташуванні частинок. Так, тверді тіла і рідини випаровуються, переходячи у неупорядкований газоподібний стан, гази ж необмежено розширюються, оскільки у більшому об'ємі молекули мають змогу набувати більше положень у просторі. Те саме відбувається у разі розчинення твердих чи рідких речовин, оскільки частинки речовини разом з молекулами розчинника реалізують значно більшу кількість мікроскопічних станів, аніж тоді, коли розчинник і речовина міститимуться окремо. Нарешті, макромолекули полімерів прагнуть згортатися у клубки, бо в такому становищі їхні окремі ланки можуть набувати більшої кількості положень у просторі, тобто реалізується більша кількість мікростанів системи, ніж коли макромолекула буде витягнутою. Цим пояснюються специфічні властивості високомолекулярних сполук, зокрема їхня здатність бути еластичними.

Ентропія і безлад системи

Кількісним виміром безладу в системі є термодинамічна функція стану системи — *ентропія* (від грец. *sv (en)* — в і тролл (*trope*) перетворення).

Ентропія (S) — це функція стану, яка характеризує прагнення системи до безладу. Больцман (1896) розкрив статистичний зміст ентропії, виявивши її зв'язок з термодинамічною вірогідністю стану:

$$S = k \ln W,$$

де k — стала Больцмана, яка є універсальною газовою сталою (R), віднесеною до однієї

молекули $\left(k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \right)$.

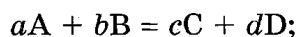
Зміна ентропії для хімічного процесу визначається як логарифм відношення величини термодинамічної вірогідності (W) продуктів реакції до величини термодинамічної вірогідності вихідних речовин:

$$\Delta S = R \ln \frac{W_{\text{продуктів}}}{W_{\text{реагентів}}}.$$

В ізольованих системах спонтанно можуть відбуватися лише ті процеси, під час перебігу яких ентропія системи зростає. При спонтанному переході системи зі стану 1 (з S_1) у стан 2 (з S_2) має виконуватися умова $S_2 - S_1 = \Delta S > 0$. Процес може відбуватися лише доти, доки не досягнеться стан, ентропія якого буде максимальною за існуючих умов. Аби можна було зіставляти між собою значення ентропії, їх зводять до стандартних умов і позначають S°_{298} (або спрощено S°), Дж/К•моль. На відміну від ентальпії, стандартна ентропія простих речовин не дорівнює нулю. Стандартні ентропії всіх речовин можуть бути величинами тільки з додатним знаком, оскільки ентропії речовин при абсолютному нулі температур дорівнюють нулю. Однак зміна ентропії (ΔS) для будь-якого процесу може набувати значень як із додатним, так із від'ємним знаком. Зміну *ентропії реакції* визначають як різницю між сумою ентропій продуктів реакції та сумою ентропій вихідних речовин:

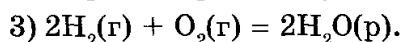
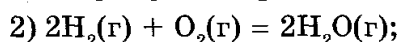
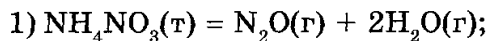
$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакції}} = \sum_n S^{\circ}_{\text{продукт}} - \sum_n S^{\circ}_{\text{вихідн}}$$

або у випадку реакції, що відбувається за схемою



$$\Delta S_{\text{реакції}}^{\circ} = (cS^{\circ}C + dS^{\circ}D) - (aS^{\circ}A + bS^{\circ}B).$$

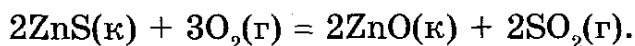
Приклад 3.9. Без будь-яких обчислень спробуйте встановити знак зміни ентропії у реакціях:



У реакції (1) з 1 моль кристалічної речовини утворюється 3 моль газоподібних речовин, отже, $\Delta S_{\text{реакції (1)}}$. В реакціях (2) і (3) зменшується як загальна кількість молів, так і кількість молів газоподібних речовин, тому

$$\Delta S_{\text{реакції (2)}} < 0 \text{ і } \Delta S_{\text{реакції (3)}} < 0, \text{ причому } \Delta S_{\text{реакції (3)}} < \Delta S_{\text{реакції (2)}}.$$

Приклад 3.10. Визначте зміну ентропії реакції



Беручи до уваги те, що S° для $\text{ZnS}(\text{к})$, $\text{O}_2(\text{г})$, $\text{ZnO}(\text{к})$ і $\text{SO}_2(\text{г})$ відповідно дорівнюють (Дж/К·моль) 57,8, 205,0, 43,9 і 248,2, знаходимо:

$$\Delta S_{\text{реакції}}^{\circ} = (2 \cdot 43,9 + 2 \cdot 248,2) - (2 \cdot 57,8 + 3 \cdot 205,0) = -146,4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.$$

Вільна енергія Гіббса

Таким чином, ми розглянули два чинники — енергетичний (ентальпійний) і структурний (ентропійний), які визначають можливість спонтанного переходу системи у той чи інший стан. Стан, у який система переходить спонтанно і перебуває в ньому за незмінних умов, є наслідком конкуренції цих двох чинників — ентальпійного і ентропійного, які характеризують дві протилежні тенденції процесу — порядок і безлад. У разі переходу речовини з одного фазового стану в інший відбувається конкуренція оцих двох протилежних тенденцій: перша — прагне до зменшення внутрішньої енергії, через що частинки втрачають рухливість і в системі зростає порядок ($\Delta H < 0$); друга — прагне до збільшення ентропії, через що зменшується порядок у системі ($\Delta S > 0$). Будь-який процес — це

результат боротьби цих двох протилежних чинників. Переважання одного з них визначає можливість і напрям спонтанного переходу системи у термодинамічно стійкіший стан. У разі переважання енергетичного чинника процес завжди зміщується в бік зменшення внутрішньої енергії системи внаслідок посилення взаємодії між частинками в речовині, яка супроводжується вивільненням енергії. До таких процесів належать здебільшого процеси, які впорядковують структуру речовини: утворення молекул з атомів, асоціація молекул, розтягнення і взаємна орієнтація макромолекул, стискання газів, конденсація пари, кристалізація речовини тощо.

Коли ж переважає ентропійний чинник, процес зміщується в бік збільшення безладу системи внаслідок розщеплення частинок речовини і їхнього хаотичного руху. Такого типу процеси пов'язані здебільшого з деагрегацією речовини: топлення речовини, її випаровування, розширення і змішування газів, розчинення речовин, дисоціація молекул тощо. Для порівняння кількісних характеристик цих двох чинників користуються визначенням зміни ентропії під час перебігу процесу, який відбувається при сталій температурі. В ізотермічних *оборотних* процесах (коли система може повертатися у вихідний стан, не залишаючи жодних змін у довкіллі) зміна ентропії дорівнює тепловому ефекту процесу, поділеному на абсолютну температуру:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Знаючи стандартну ентальпію фазового перетворення, легко визначити зміну ентропії, коли змінюється агрегатний стан речовини. Наприклад, коли лід перетворюється на воду ($\Delta H^\circ_{\text{топл}}$ льоду при 0 °C становить 6,01 кДж/моль), відбувається збільшення ентропії на $S = 6010/273,15 = 22$ Дж/К • моль.

Приклад 3.11. Визначте зміну ентропії для процесу топлення 31,77 г міді. Температура топлення міді становить 1356 К, стандартна ентальпія топлення — 10 кДж/моль.

За співвідношенням $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{топл}}^{\circ}}{T}$ знаходимо:

$$\Delta S = \frac{10000}{1356} = 7,37 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль.}$$

Отже, у разі топлення 63,55 г/моль міді — S становить 7,37 Дж/К • моль,
а 31,77 г — x .

Звідси — $x = 3,69$ Дж/К. Для ізотермічного *необоротного* перетворення, тобто спонтанного процесу,

$$\Delta S > \frac{Q}{T}.$$

Для ізобарно-ізотермічних умов

$$\Delta S > \frac{Q_p}{T},$$

звідки $T\Delta S > -\Delta H$ або $(\Delta H - T\Delta S) < 0$.

Функцію $(H - TS)$ називають *ізобарно-ізотермічним потенціалом*, або *вільною енергією Гіббса*, її позначають через G : $G = H - TS$, а зміну цієї функції —

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ},$$

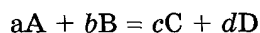
де ΔG° — зміна вільної енергії Гіббса, приведена до стандартних умов (ΔG°_{298} , кДж/моль). Отже:

Вільна енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) — це функція стану термодинамічної системи, яка характеризує рушійну силу процесу.

Як і ентальпія ($\Delta H_{\text{утв}}$), $\Delta G^{\circ}_{\text{утв}}$ простих речовин теж дорівнює нулю. Зміну вільної енергії хімічного процесу теж можна визначати як різницю між сувільних енергій продуктів реакції та вихідних речовин:

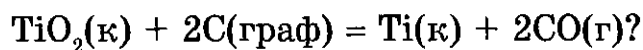
$$\Delta G^{\circ}_{\text{реакції}} = \sum_n \Delta G^{\circ}_{\text{продукт}} - \sum_n \Delta G^{\circ}_{\text{вихідн}},$$

для конкретної реакції



$$\Delta G_{\text{реакції}}^{\circ} = (c\Delta G^{\circ}C + d\Delta G^{\circ}D) - (a\Delta G^{\circ}A + b\Delta G^{\circ}B).$$

Приклад 3.12. Чи можна при температурах 298 К і 2500 К відновити TiO_2 до вільного за схемою



Беручи до уваги те, що $\Delta G^{\circ}_{\text{Ti}}$ при 298 К для TiO_2 і CO відповідно дорівнюють (у кДж/моль) -888,6 і -137,1, знаходимо:

$$\Delta G_{\text{реакції}}^{\circ} (298) = 2 \cdot (-137,1) - (-888,6) = +614,4 \text{ кДж}.$$

При 298 К здійснити задане перетворення неможливо.

Для обчислення $\Delta G_{\text{реакції}}(2500)$ використаємо рівняння $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$.

Значення $H^{\circ}_{\text{утв}}$ (у кДж/моль)— для $\text{TiO}_2 = -943,9$, для $\text{CO} = -110,5$, а значення S° (Дж/К·моль)— для $\text{TiO}_2 = 50,3$, для $\text{C} = 5,7$, для $\text{Ti} = 30,6$ і для $\text{CO} = 197,5$.

Тоді:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакції}} = -110,5 \cdot 2 - (-943,9) = 722,9 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакції}} = (30,6 + 197,5 \cdot 2) - (50,3 + 5,7 \cdot 2) = 363,9 \text{ Дж/К} = 0,3639 \text{ кДж/К};$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{реакції}} (2500) = 722,9 - 2500 \cdot 0,3639 = -186,9 \text{ кДж}.$$

Відновлення TiO_2 при 2500 К цілком можливе.

Критерії спонтанного перебігу процесів

Як впливає із нерівності $(\Delta H - T\Delta S) < 0$, у системах, які перебувають при сталій температурі і тиску, спонтанно можуть відбуватися лише ті процеси, які супроводжуються зменшенням G . При заданих умовах система переходить у стійкий стан після досягнення мінімально можливого значення G . Для фазових перетворень речовини, у результаті яких речовина переходить у певний фазовий стан, найтипівішими умовами є такі, при яких температура і тиск залишаються сталими. При заданих умовах речовина існує у тому фазовому стані, який відповідає мінімальному значенню різниці $H - TS$. У діапазоні помірно низьких температур і високих тисків член TS

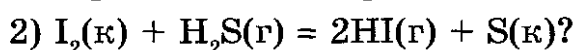
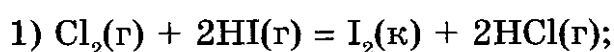
дуже малий, і пониження G-потенціалу досягається здебільшого за рахунок зменшення ентальпії речовини, що є наслідком посилення міжчастинкової взаємодії. Це зумовлює збільшення порядку в системі. Речовина переходить у рідкий, або навіть кристалічний стан. При низьких тисках і при високих температурах ентальпійний внесок є менш визначальним порівняно з величиною TS . За цих умов можливе розривання хімічних зв'язків між частинками речовини, яке призводить до збільшення внутрішньої енергії системи, яку в надлишку компенсує ентропійний член. Речовина переходить у газоподібний стан. За звичайних умов більшість речовин перебуває у конденсованому стані. У газуватому стані перебувають здебільшого речовини, які складаються з малоатомних молекул, між якими можуть налагоджуватися лише слабкі (вандерваальсові) зв'язки, які не здатні суттєво понижувати внутрішню енергію речовини. Характер зміни вільної енергії дає змогу робити висновок про можливість або неможливість перебігу реакції:

$\Delta G < 0$ — *пряма реакція відбувається спонтанно;*

$\Delta G > 0$ — *реакція відбувається спонтанно у зворотньому напрямку;*

$\Delta G = 0$ — *стан хімічної рівноваги*

Приклад 3.13. Чи може за стандартних умов спонтанно відбуватися пряма реакція:



Значення $\Delta G_{\text{утв}}$ для HI, HCl і H₂S відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 1,8, -95,2 і -33,8. Тоді:

$$\Delta G_{\text{реакції}(1)}^{\circ} = -95,2 \cdot 2 - 1,8 \cdot 2 = -194,0 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{\text{реакції}(2)}^{\circ} = -1,8 \cdot 2 - (-33,8) = +37,4 \text{ кДж}.$$

Перебіг реакції (1) зліва направо відбуватиметься спонтанно, а реакції (2) — ні.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Оганесян Е.Т. «Неорганічна хімія», 1984.
2. Глінка М.Л. «Загальна хімія», 1982.
3. Сухомлінов А.К. «Практикум із неорганічної хімії», 1983.
4. Льовітін Є.Я., Брізіцька А.М., Ключєва Р.Г. «Загальна та неорганічна хімія»- Х.: Прапор, Видавництво НФАУ, 2000.
5. Ріпан Р., Четяну І. «Неорганічна хімія» - М.: Мир, 1971.
6. Ахметов Н.С. «Неорганічна хімія», 1975.
7. Хомченко Г.П. «Хімія для тих, що вступають до Вузів», 1991.
8. Глінка М.Л. «Завдання і вправи з загальної хімії», 1987.
9. Васильєва Я.Б. «Лабораторні роботи із загальної і неорганічної хімії», 1986.
10. Хомченко Г.П. «Завдання з хімії», 1991.
11. «Загальна і неорганічна хімія з елементами проблемного вивчення», 1990.
12. «Хімія» - посібник для самоконтролю і самопідготовки, 1985.
13. Лідін Р.А., Молочко В.А., Андрєєва Л.Л. «Хімічні властивості неорганічних речовин». М.: Хімія. – 1996.
14. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. Ч.1, 1968; Ч.2, 1971.
15. Голуб А.М. , Скопенко В.В. Основи координаційної хімії, 1977.
16. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія, 1979.
17. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія, 1988; 1998.
18. Василєга-Дерибас М.Д., Фурсенко А.О. Методична розробка. Номенклатура і термінологія в загальній та неорганічній хімії (Історія, теперішній стан, наукові основи і правила), 1991.
19. Манилов К.Р., Тютюнник В.М. Биография атома, 1984.
20. Лазаров Д. Электрон и химические процессы, 1987.
21. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії, 2009.

22. Цветкова Л.Б. Загальна хімія: теорія і задачі, Частина 1, 2007.
23. Серeda А.С. Неорганічна хімія, 2008.
24. Бодак О.І., Телегус В.С., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії, 1991.
25. Красовський О.М, Старчак В.Г. Загальна та неорганічна хімія у прикладах і завданнях, 1992.
26. Василева М. Д. Чудодійні розчини, 1996.

ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Швидкість реакції

Вивчення закономірностей перебігу процесів перетворення одних речовин на інші становить основу хімії. Для всебічного розуміння перебігу хімічних реакцій, окрім енергетичних характеристик, обов'язково потрібно враховувати кінетичний чинник. До того ж отримання нових речовин неможливе без знання механізмів хімічних процесів, які дають змогу розуміти глибину і швидкість перетворення речовин.

Розділ хімії, у якому вивчають швидкості й механізми хімічних процесів, а також чинники, які впливають на них, називається хімічною кінетикою.

Варто лише зіставити такі хімічні перетворення, як вибух пороху та іржавіння заліза, щоб відразу стало зрозуміло, що різні хімічні реакції відбуваються з різними швидкостями — від надто високих до дуже повільних. Аби можна було впливати на перебіг хімічних процесів, отримувати потрібні продукти з доволі високим виходом і в такий спосіб досягати високої продуктивності хімічних виробництв, необхідно вміти регулювати швидкості реакції: збільшувати їх для прискорення процесів або зменшувати для запобігання вибухових чи інших небажаних реакцій. Отож, дамо визначення поняттю "швидкість хімічної реакції".

Швидкість реакції — це кількість елементарних актів реакції, внаслідок яких відбувається перетворення реагентів у продукти, за певний період часу у певному об'ємі (для гомогенних систем).

Швидкість реакції позначають латинською літерою v , і якщо час вимірюють у секундах, об'єм у мілілітрах (см^3), а кількість перетвореної речовини у молях, то її розмірність становитиме $\text{моль/с} \cdot \text{см}^3$. Якщо хімічний процес здійснюється в гетерогенній системі, то між реагентами, які перебувають у різних фазових станах, реакція відбувається на межі поділу

фаз. Тоді кількість актів реакції належить не до одиниці об'єму, а до одиниці площі, і розмірність \square становитиме моль/с \cdot см². Прикладом таких реакцій можуть бути процеси горіння різних твердих речовин у середовищі газоподібного окисника (O₂, Cl₂ тощо) чи, наприклад, взаємодія води з активними металами.

На практиці швидкість реакції встановлюють за зміною концентрації речовин, які беруть у ній участь, за певний проміжок часу. Якщо процес відбувається в гетерогенній системі, то концентрації реагентів у їхніх фазах залишаються сталими; зменшується їхня загальна кількість. Тоді швидкість реакції найкраще вимірювати за нагромадженням продукту. Для гомогенних систем швидкість реакції можна визначати як за кількістю нагромадженого продукту, так і за зміною концентрації реагентів, яка зазвичай зменшується.

Для процесу $aA + bB = cC + dD$ зміну C_p і C_{II} — це зміна концентрацій, відповідно, реагентів А і В та продуктів С і D — можна зобразити графічно (рис. 8.1).

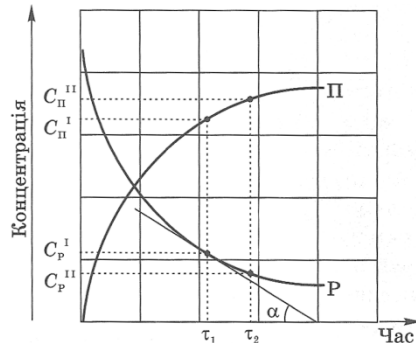


Рис. 8.1. Зміна концентрації реагентів (ΔC_p) і продуктів реакції (ΔC_{II}) з часом

За певний проміжок часу відбувається зменшення концентрації реагентів та відповідне йому збільшення концентрації продуктів $C_{II}^{II} - C_{II}^I = +\Delta C_{II}$. Тому усереднена швидкість реакції (\square_c) у заданому інтервалі часу буде дорівнювати:

$$v_c = -\frac{\Delta C_p}{\Delta \tau} = +\frac{\Delta C_{II}}{\Delta \tau}$$

Оскільки ΔC_P обчислюють як $C_P^{II} - C_P^I$, то перед співвідношенням $\left(\frac{-\Delta C_P}{\Delta \tau}\right)$ ставлять знак мінус, оскільки швидкість має бути позитивною величиною.

Приклад. Обчисліть середню швидкість реакції, якщо через 2 хв. концентрація реагентів зменшилася з 0,15 до 0,05 моль/л.

Зі співвідношення $v_c = -\frac{\Delta C_P}{\Delta \tau}$ знаходимо:

$$v_c = -\frac{0,05 - 0,15}{2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/хв.} \cdot \text{л} = 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/с} \cdot \text{л}.$$

На графіку (див. рис. 8.1) видно, що в різний момент часу швидкість реакції різна. На початку процесу швидкість перетворення реагентів на продукти дуже велика, тоді як з плином часу швидкість суттєво сповільнюється. На це вказує експоненціальна залежність C від T . Тому коректніше описувати хімічний процес у певний момент часу, послуговуючись поняттям миттєвої (або істинної) швидкості. *Миттєва швидкість* (v_τ) визначається границею, до якої прагне вираз $\Delta C/\Delta T$, коли $\Delta T \rightarrow 0$, тобто математичним виразом миттєвої швидкості є перша похідна від концентрації за часом:

$$v_\tau = \left(\frac{\Delta C}{\Delta \tau}\right)_{\Delta \tau \rightarrow 0} = \frac{dC}{d\tau}.$$

Графічно миттєва швидкість може бути визначена як тангенс кута α , тобто кута нахилу кривої $C = f(x)$ у точці, яка відповідає будь-якому моменту часу (див. рис. 8.1).

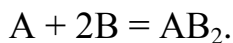
Для встановлення часової залежності зміни вихідних концентрацій реагентів, тобто вигляду кривої $C = f(x)$, здійснюють точні вимірювання швидкості реакції при сталій температурі.

Механізми і порядок реакцій

Аби пояснити залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин, необхідно знати, скільки молекул (атомів або йонів) реагенту водночас бере участь в одному елементарному акті реакції. Здавалося б, що для

цього достатньо знати, які коефіцієнти стоять перед реагентами у рівнянні реакції. У дійсності процес може складатися з найрізноманітніших елементарних актів, які відбуваються послідовно або й паралельно. Тоді рівняння хімічної реакції відображає лише *сумарний* ефект елементарних взаємодій.

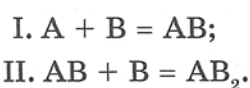
Розглянемо для прикладу реакцію



На перший погляд, у реакції бере участь три молекули реагентів, тобто вона є *тримолекулярною*. Що таке молекулярність реакції?

Молекулярність реакції визначається кількістю частинок, які беруть участь в елементарному акті взаємодії.

Насправді ж може виявитися так, що утворення продукту відбувається постадійно, тобто процес складається з послідовних елементарних актів взаємодії. Наприклад:



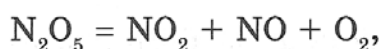
Очевидно, що кожна з цих стадій є *бімолекулярною*; неважко збагнути, що швидкість різних стадій буде різною.

Швидкість хімічної реакції в цілому визначається швидкістю найповільнішої стадії. Інакше кажучи, найповільніша стадія лімітує швидкість перебігу всього процесу.

Молекулярність лімітуючої (найповільнішої) стадії визначає кінетичний порядок усієї реакції.

Якщо реакція, про яку йдеться, відбувається за вказаними стадіями, то вона є реакцією другого порядку.

Якщо в елементарному акті бере участь одна молекула реагенту, наприклад, у реакції розкладання



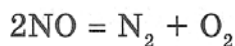
тоді це буде *мономолекулярна* реакція першого порядку.

Активований комплекс

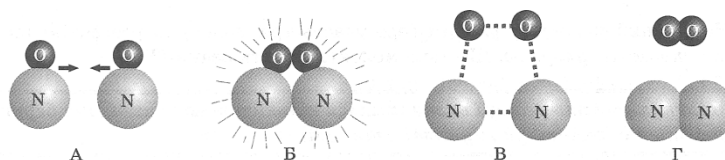
Перебіг багатьох бімолекулярних реакцій відбувається через стадію утворення *активованого комплексу*, який дуже швидко розкладається з виділенням продуктів реакції.

Під активованим комплексом розуміють проміжний стан молекул, атомів, йонів реагентів, які перебувають у збудженому стані, тому цей стан є дуже нестійким.

Активований комплекс позначають символом #, який ставлять у верхньому правому куті після квадратних дужок. Так, реакція розкладання NO, яка проходить при високій температурі,



відбувається з утворенням активованого комплексу В:



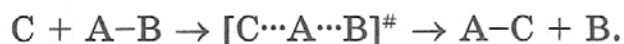
Хоча перебіг цієї реакції і відбувається поетапно:



II. $\text{B} \rightarrow \text{D}$, все ж її порядок (другий) збігається з молекулярністю, бо перша стадія здійснюється повільніше, ніж друга, і вона визначає порядок усієї реакції.

Механізми реакцій заміщення

Багато реакцій заміщення теж можуть відбуватися через стадію утворення активованого комплексу, тобто через стадію об'єднання частинок, наприклад:

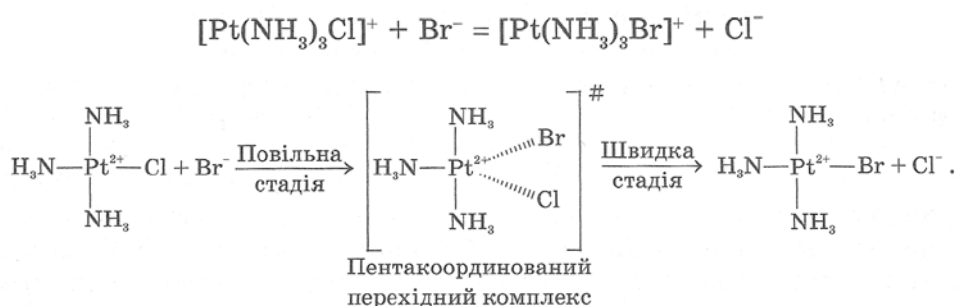


Механізм реакції заміщення, який відбувається за рахунок спочатку об'єднання (асоціації) частинок, називається асоціативним і позначається як S.(літера S є першою літерою англійського слова *substitution* — заміщення).

Якщо функціональна група, яка заміщується, є нуклеофільною ("та, яка любить ядро" — грец.), тобто вона має неподілену пару електронів (:B), то сам процес заміщення називають нуклеофільним (N), і асоціативний механізм позначають як S_N:



Для комплексних сполук це відповідає заміщенню одного ліганду іншим. Проілюструємо реакцію типу S_{N2} взаємодією у розчині:

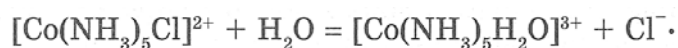


Тут перша стадія, яка зумовлює утворення активованого комплексу, лімітує швидкість реакції, і ця стадія відбувається найповільніше. Ця реакція має другий порядок і є бімолекулярною.

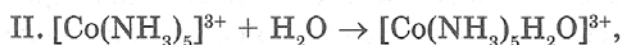
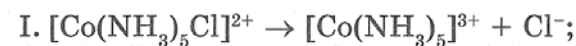
У разі заміщення електрофільної групи ("та, яка любить електрони"), у якої є вакантна орбіталь, заміщення називають електрофільним (E), і для позначення асоціативного механізму використовують символ S_{E2}:



Бімолекулярна реакція може мати перший порядок, якщо у стадії, яка лімітує швидкість процесу, братиме участь одна частинка. Для прикладу розглянемо реакцію гідратації катіона пентаамінохлорокобальту (III):



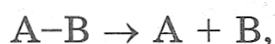
Процес складається з двох послідовних стадій:



перша з яких відбувається значно повільніше, ніж друга, і визначає перший порядок реакції. Тут реакція заміщення відбувається за *дисоціативним* механізмом, який позначають S_N1 (або S_E1).

Механізм реакції заміщення, який відбувається за рахунок спочатку дисоціації частинок, називається дисоціативним і позначається як $S1$

При такому механізмі порядок реакції зазвичай дорівнює одиниці, бо лімітуючою стадією здебільшого є мономолекулярна дисоціація



за якою відразу відбувається швидка взаємодія А або В з іншим реагентом —



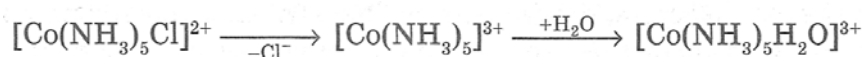
Розривання двоелектронного зв'язку А-В, залежно від його полярності й умов перебігу процесу, може відбуватися у два способи. У разі руйнування зв'язку з відтягуванням по одному електрону кожним атомом утворюються вільні радикали, тобто виникають хімічні частинки, які мають неспарений електрон (Н·, СІ·, Ма·, ·ОН, ·СН₃ тощо); цей тип дисоціації речовини називають *гомолітичним*:

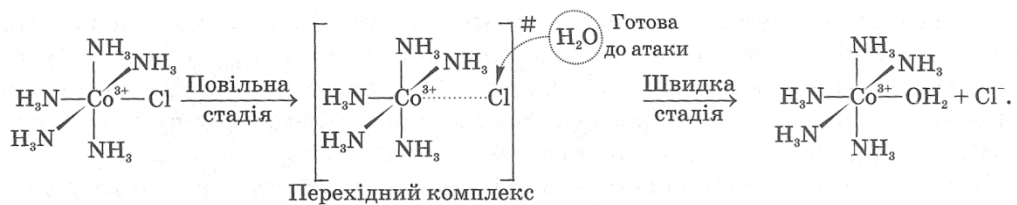


При більшій полярності зв'язку, і особливо коли речовина розчиняється у полярному розчиннику, здійснюється йонний тип його дисоціації, який називають *гетеролітичним*; при цьому електронна пара повністю залишається біля одного з атомів — більш електронегативного, і тоді виникають йони:



Отже, реакцію гідратації катіона $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (заміщення ліганду) та найвірогіднішу будову активованого комплексу (перехідного стану) проілюструємо схемою:



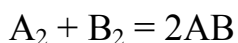


Відмінності у механізмах реакцій, з якими ми ознайомилися на прикладі координаційних сполук, особливо чітко виявляються в октаедричних і плоско-квадратних комплексах перехідних металів. Плоско-квадратні комплекси можуть реагувати з іншими лігандами за асоціативним механізмом (S_N2), бо у таких комплексах є доступ до атома металу з будь-якого боку — перпендикулярно площині комплексу. Тоді активованим комплексом буде пентакоординований метал, який швидко розпадається на продукти.

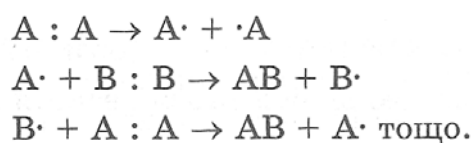
Шестикоординовані октаедричні комплекси практично не реагують за механізмом S_N2 через те, що центральний атом металу оточений шістьма лігандами, які залишають мало місця для атакуючої групи, щоб вона змогла проникнути до координаційної сфери металу й утворити активований комплекс. Вивчення реакцій заміщення октаедричних комплексів засвідчило, що визначальна, або лімітуюча, стадія в таких реакціях — це дисоціація зв'язку між центральним атомом металу і групою, яка покидає комплекс, тобто для октаедричних комплексів найкраще пасує дисоціативний механізм заміщення.

Ланцюгові реакції

У разі, коли в реакції типу $S1$ братимуть участь два реагенти (а то й більше), кожен з яких дисоціюватиме з утворенням радикалів, можливий ланцюговий перебіг процесу. Для реакції



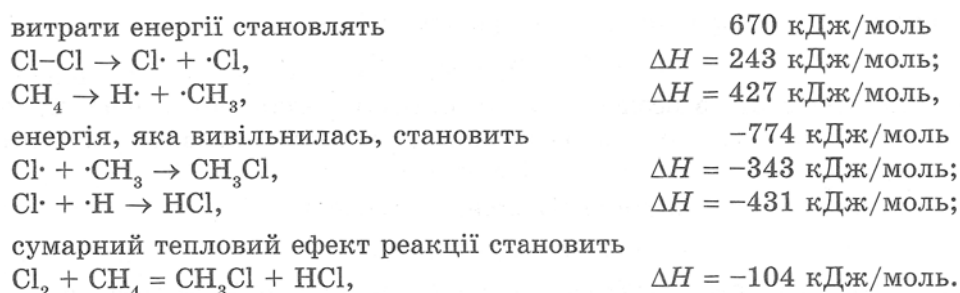
ланцюговий механізм зображають так:



За таким механізмом відбувається взаємодія, наприклад, хлору з воднем або метаном з утворенням HCl чи CH₃Cl.

Як відомо, сумарний тепловий ефект будь-якої реакції залежить від того, скільки енергії витрачається на розривання хімічних зв'язків у молекулах реагентів та скільки енергії вивільняється у разі утворення хімічних зв'язків у молекулах продуктів. Коли тиск і температура сталі, енергетичний баланс здійснюють за зміною ентальпії (ΔH).

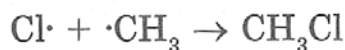
Для взаємодії хлору з метаном енергетичний баланс матиме такий вигляд:



Отже, це екзотермічна реакція. "Запуск" ланцюга розпочинається з дисоціації тих молекул, хімічний зв'язок яких є менш міцним. Очевидно, насамперед дисоціюватимуть молекули хлору, бо поглинутий молекулою Cl₂ квант світла, енергія якого є достатньою для розщеплення зв'язку Cl-Cl (243 кДж/моль), відповідає енергії жовтувато-зелених світлових променів. Цим, до-речі, пояснюють, чому хлор має саме таке забарвлення. Далі відбувається нарощування ланцюга:

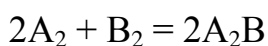


Можна бачити, що нарощування ланцюга можливе внаслідок взаємодії радикала з молекулою. Коли ж два радикали рекомбінуються, ланцюг переривається:

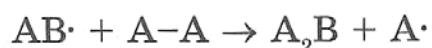


і реакція припиняється.

Коли внаслідок взаємодії одного радикала з молекулою з'являється два нових радикали, тоді ланцюг *розгалужується*. Для реакції



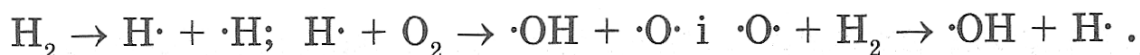
розгалуження ланцюга можна зобразити так:



та



За розгалуженою схемою відбувається реакція між воднем і киснем:

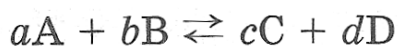


Чинники, які впливають на швидкість реакції. Закон дії мас

Графічна характеристика швидкості реакції засвідчує, що швидкість реакції безпосередньою залежить від концентрації реагентів. Цілком очевидно, що чим більшою буде концентрація частинок, тим більше відбудеться елементарних актів за одиницю часу в одиниці об'єму (або на одиницю поверхні). Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин регламентується основним законом хімічної кінетики — *законом дії мас*, сформульованим Гульдбергом і Вааге (1867):

Швидкість реакції при сталій температурі пропорційна добутковій концентрацій реагентів, узятих у степенях, які відповідають їхнім стехіометричним коефіцієнтам у реакції.

У загальному випадку для реакції



швидкість прямої реакції становитиме

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_A^a C_B^b,$$

а швидкість зворотної реакції —

$$v_{\text{зв}} = k_{\text{зв}} C_C^c C_D^d,$$

де $k_{\text{пр}}$ і $k_{\text{зв}}$ — коефіцієнти пропорційності, які є сталими величинами, їх називають *константами швидкості реакції*.

Константа швидкості реакції при різних температурах набуває різних значень, вона також залежить від природи реагуючих речовин та наявності каталізатора і не залежить від концентрації реагуючих речовин.

Фізичний зміст константи швидкості (k) полягає в тому, що вона чисельно дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагентів 1 моль/л

Доволі часто у кінетичних формулах молярну концентрацію позначають квадратними дужками, до яких вписують формулу речовини, до якої вона належить:

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

Насправді ж швидкість реакції визначається концентрацією частинок, які беруть участь у лімітуючій стадії процесу, тобто швидкість процесу залежить від порядку реакції. Тому для реакцій першого порядку v прямо пропорційна концентрації молекул одного виду, тобто молярній концентрації однієї речовини. У разі розкладання N_2O_5 :

$$v = k_{(\text{N}_2\text{O}_5)} [\text{N}_2\text{O}_5].$$

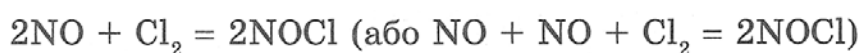
Для реакцій другого порядку, елементарні акти яких відбуваються внаслідок зіткнення двох частинок, швидкість процесу залежить від концентрації кожної з цих частинок. Так, у разі взаємодії карбон(II) оксиду з хлором швидкість реакції збільшиться у 3 рази, якщо концентрація CO зросте втричі, бо частота зіткнення молекул CO і Cl , буде втричі більшою. Коли ж збільшити концентрації Cl_2 у 4 рази, кількість зіткнень теж збільшиться у 4 рази і v теж зросте у 4 рази, а стосовно вихідної швидкості, вона збільшиться у 12 разів. Очевидно, що швидкість реакції прямо пропорційна добутку концентрацій речовин, які беруть участь у лімітуючій стадії процесу. В нашому випадку

$$v = k_{(\text{CO}, \text{Cl}_2)} [\text{CO}][\text{Cl}_2].$$

Для реакцій третього порядку до формули для обчислення швидкості, крім константи швидкості реакції, повинні увійти три концентраційних множники. Наприклад, для реакції утворення озону в присутності азоту

$$v = k_{(O_2, \cdot O, N_2)} [O_2] [\cdot O] [N_2].$$

Якщо в елементарному акті реакції третього порядку братимуть участь дві або три однакові молекули, то для знаходження швидкості реакції концентрацію відповідної речовини підносять до другого або третього степеня. Так, для простої тримолекулярної реакції, тобто тієї, що здійснюється в одну стадію,

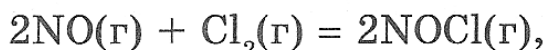


треба записати:

$$v = k_{(NO, Cl_2)} [NO][NO][Cl_2] = k_{(NO, Cl_2)} [NO]^2 [Cl_2].$$

Степінь відповідає стехіометричному коефіцієнтові у рівнянні елементарної стадії процесу, а порядок реакції визначається сумою показників, до яких належать концентрації усіх реагентів. У нашому випадку порядок реакції за NO дорівнює двом, за Cl₂ — одиниці, а в сумі — трьом. Для реакції утворення озону порядок для кожного з трьох компонентів (O₂, O, N₂ дорівнює одиниці, у сумі — трьом).

Приклад 8.2. Як зміниться швидкість реакції



якщо об'єм реакційної суміші зменшити втричі?

У разі зменшення об'єму втричі:

$$v_2 = k(3[NO])^2(3[Cl_2]) = 27k[NO]^2[Cl_2], \text{ тоді } \frac{v_2}{v_1} = \frac{27 \cancel{k} [NO]^2 [Cl_2]}{\cancel{k} [NO]^2 [Cl_2]} = 27.$$

Отже, швидкість реакції збільшиться у 27 разів.

Як уже зазначалося, для багатомолекулярних і для гетерогенних реакцій порядок реакції завжди нижчий за формальну молекулярність процесу. Сте-

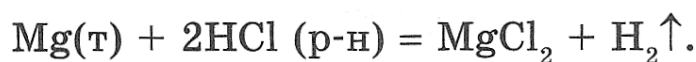
пеневі показники, які використовують для обчислення швидкості реакції, дорівнюють коефіцієнтам у рівнянні лімітуючої стадії реакції.

Так, для реакції окиснення **NO** в **O₂** (про яку вже йшлося раніше) — реакції другого порядку — швидкість прямо пропорційна квадрату концентрації **NO**:

$$v = k_{(\text{NO}, \text{O}_2)} [\text{NO}]^2,$$

тому стадією, яка лімітує процес, буде стадія I, в якій утворюється димер.

Як ми уже знаємо, у гетерогенних системах взаємодія між реагентами відбувається на поверхні поділу фаз. У таких процесах з боку твердої речовини у взаємодії беруть участь лише частинки, які містяться на її поверхні. Кількість цих частинок віднесеної до одиниці площі поверхні (поверхнева концентрація) завжди буде сталою величиною, і ця величина не залежить від площі поверхні твердої фази, а лише від природи твердої речовини. Оскільки поверхнева концентрація частинок у твердій фазі є величиною сталою, то ця величина враховується константою швидкості реакції. Встановити кількість частинок, яка припадає на одиницю площі поверхні твердої фази, практично неможливо, тому замість цієї характеристики найкраще користуватися кількістю частинок віднесеної до одиниці об'єму твердої фази. Власне, об'ємна концентрація частинок у твердій фазі теж буде сталою величиною, пропорційною поверхневій концентрації частинок твердої фази. Це легко можна зрозуміти, якщо розглянути приклад, проілюстрований на рис. 8.6. Нехай відбувається взаємодія шматка магнію, об'єм якого становить 1 см³, з 1 л 0,5 М розчину хлоридної кислоти:



Магній об'ємом 1 см³ важить 1,74 г, і це відповідає 0,07 моль речовини (рис. 8.6, а).

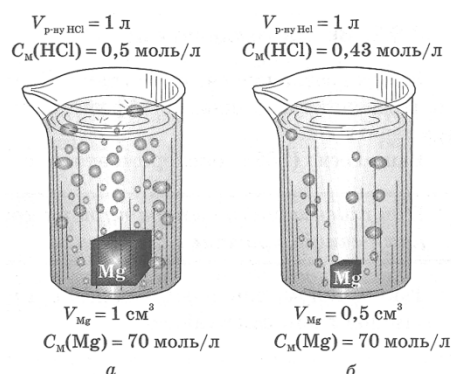


Рис. 8.6. Ілюстрація сталості концентрації твердих речовин у гетерогенних процесах

Отже, ще до початку взаємодії молярна концентрація становитиме

$$C_{\text{M}}(\text{Mg}) = \frac{0,07 \text{ моль}}{0,001 \text{ л}} = 70 \text{ моль/л.}$$

Нехай за деякий час після взаємодії об'єм магнію зменшився удвічі (тобто маса і кількість речовини теж зменшились удвічі), тоді молярна концентрація кількості речовини вже у меншому твердому шматку магнію становитиме

$$C_{\text{M}}(\text{Mg}) = \frac{0,035 \text{ моль}}{0,0005 \text{ л}} = 70 \text{ моль/л,}$$

тобто вона й надалі не змінилась. Однак молярна концентрація HCl у розчині за цей проміжок часу знизиться від 0,5 М до 0,43 М (див. рис. 8.6, б).

Приклад 8.3. Напишіть вираз закону дії мас для реакції



$\text{CaCO}_3(\text{к})$ — тверда речовина, концентрація якої під час перебігу реакції не змінюється, тому $V = \text{к}$.

Якщо один із реагентів буде газом або перебуватиме в розчиненому стані у рідкій фазі, то його концентрація тільки до певної межі впливатиме на швидкість реакції. Це пояснюється тим, що, залежно від концентрації газо-подібного реагенту, його кількість, яка адсорбується на поверхні твердої фази, там, де відбуваються акти взаємодії, з часом теж змінюється, що й впливає на швидкість процесу.

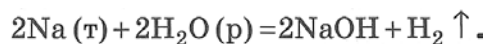
Так, швидкість горіння вугілля у повітрі може бути знайдено як

$$v \approx k_{C, O_2} [O_2].$$

Коли ж кисню буде у надлишку, то вважається, що його концентрація є сталою, і тоді

$$v \approx k'_{C, O_2}.$$

Ця реакція має нульовий порядок, тобто її швидкість не залежить від концентрації реагентів, бо вони сталі. Ще один приклад реакції нульового порядку:



Надлишок

Вплив температури

Як уже зазначалося, вплив температури на швидкість реакції враховується через константу швидкості реакції, яка набуває різних значень при різних температурах. Вант-Гофф (1884) експериментально встановив:

При підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість гомогенних реакцій зростає у 2—4 рази

Таким чином, швидкості реакцій при відповідних температурах взаємопов'язані залежністю.

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{\frac{(t_2 - t_1)}{10}},$$

де γ — температурний коефіцієнт швидкості.

Можна показати, що при збільшенні температури на 100° швидкість реакції при середньому значенні $\gamma = 3$ збільшиться у $3^{10} = 59049$ разів.

Приклад 8.4. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,8.

У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 20 до 75°C ?

Отже:

$$\frac{v_{75}}{v_{20}} = 2,8^{\frac{55}{10}} = 2,8^{5,5} = 287.$$

Оскільки $\Delta T = 55^\circ$, то

швидкість реакції збільшиться у 287 разів.

Чому ж швидкість реакції є такою чутливою до зміни температури? Що є причиною сильного впливу температури на швидкість реакції? Можна припустити, що при збільшенні температури внаслідок посилення хаотичного руху кількість зіткнень між частинками зростатиме. Однак при нагріванні швидкість руху частинок речовини підвищується пропорційно urT , а, отже, пропорційно цій величині зростає і кількість зіткнень між молекулами реагентів. Якщо, наприклад, температуру підвищити від 0 до 100 °С, то кіль-

кість зіткнень збільшиться всього у $\sqrt{\frac{373}{273}} = 1,2$ разів, тоді як швидкість реакції при температурному коефіцієнті 3 збільшиться у 59 049 разів. Очевидно, причину треба шукати не у збільшенні кількості зіткнень.

Значна частина зіткнень не призводить до хімічної взаємодії: зіткнувшись, частинки здебільшого розлітаються в різні боки, як пружні кульки. Щоб відбувся елементарний акт взаємодії, треба, щоб електронні оболонки атомів реагентів подолали взаємне відштовхування і проникли одна в одну. Щоб це сталося, потрібно витратити енергію. Тому лише ті частинки, які мають надлишкову енергію порівняно з середнім запасом енергії всіх частинок, здатні подолати такий "енергетичний бар'єр" і вступити в хімічний контакт одна з одною. Однак якщо хімічний процес відбувається через стадію утворення активованого комплексу, то надлишковий запас енергії у молекул реагентів, який робить їхні зіткнення ефективними, може й не бути дуже великим. Тому перебіг хімічних реакцій з утворенням активованого комплексу є енергетично вигіднішим, аніж лише за рахунок зіткнення молекул із великим запасом енергії.

Хімічні частинки (молекули) з підвищеним запасом енергії, якого вистачає для здійснення акту реакції, називаються *активними*. Надлишкова енергія може бути поступальною або обертальною для молекули як цілого, коливаючною для атомів, з яких складається молекула, енергією збудження для

електронів. У кожній конкретній реакції може домінувати якась одна форма надлишкової енергії.

Для переведення молекул, які характеризуються середнім запасом енергії, в активний стан треба витратити енергію, яку називають *енергією активації* ($E_{\text{акт}}$ або E^*) і яку зазвичай відносять до одного моля речовини (кДж/моль або ккал/моль). Отже:

Енергія активації ($E_{\text{акт}}$) — це та енергія, яку повинні мати частинки для ефективного зіткнення

Активация молекул можлива в разі нагрівання або розчинення речовини, у разі вивільнення енергії під час перебігу самої реакції, у разі поглинання молекулами квантів випромінювання (світлового, радіоактивного, рентгенівського тощо), під дією ультразвуку або електричного розряду і навіть у разі зіткнення молекул зі стінками посудини.

З урахуванням енергетичних витрат, перехід систем із початкового стану АВ + С (реагенти) у кінцевий АС + В (продукти) з утворенням активованого комплексу $[C\text{---}A\text{---}B]^\#$ схематично показано на рис. 8.7. Аби відбулася реакція



система повинна подолати енергетичний бар'єр (рис. 8.7, ділянка II), висота якого відповідає енергії активації. Отже:

Під час перебігу реакції перехід системи з енергетичним станом $E_{\text{РЕАГ}}$ в енергетичний стан продуктів реакції $E_{\text{ПР}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який дорівнює енергії активації системи E .

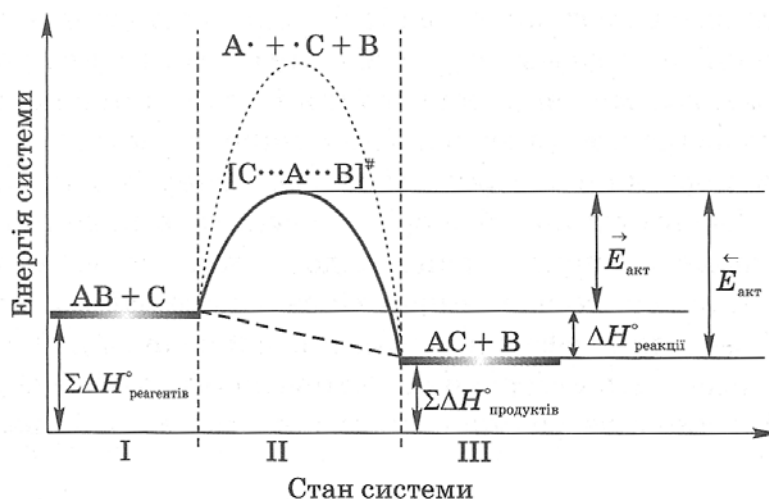


Рис. 8.7. Графік зміни енергії системи під час перебігу реакції (I — початковий, II — проміжний, III — кінцевий стани системи)

Якщо утворення активованого комплексу неможливе, то $E_{\text{акт}}$ набуває більших значень; на графіку це пунктирна крива.

Так, для реакції між воднем та йодом $E_{\text{акт}}$, яка необхідна для утворення активованого комплексу, становить 168 кДж/моль. Якщо б процес відбувався в одну стадію (без утворення активованого комплексу), то для подолання енергетичного бар'єра потрібно було б витратити аж 571 кДж/моль; це енергія, яка відповідає енергіям атомізації молекул водню і йоду.

Для реакцій, які відбуваються між йонами, значення $E_{\text{акт}}$ (завдяки сильному електростатичному притяганню) стає дуже малим, і процес відбувається без додаткових витрат енергії, оскільки системі не треба долати енергетичного бар'єра. На рис. 8.7 такій реакції відповідає штрихова лінія. Значення $E_{\text{акт}}$ для таких реакцій містяться в межах від 0 до 50 кДж/моль.

Якщо значення початкової і кінцевої ентальпії системи не однако, то різниця між ними відповідає тепловому ефектові реакції.

$$\sum \Delta H_{\text{реакт}} > \sum \Delta H_{\text{прод}}, \text{ тому, } \Delta H_{\text{реакції}} < 0, \text{ бо}$$

$$\Delta H_{\text{реакції}} = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{реакт}}.$$

У нашому випадку від'ємне значення вказує на втрату системою теплової енергії, тобто на вивільнення теплоти Q_p . Отже, це *екзотермічний* процес. Якщо виникне можливість зворотнього перебігу процесу



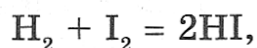
то така зворотня реакція буде *ендотермічною*.

Очевидно, що енергія активації зворотньої реакції буде більшою прямої реакції на величину теплового ефекту реакції (теплоти реакції при сталому тискові — Q_p):

$$\vec{E}_{\text{акт}} - \overleftarrow{E}_{\text{акт}} = \Delta H_{\text{реакції}}.$$

Отже, енергія активації екзотермічної реакції завжди менша, ніж енергія активації зворотньої ендотермічної реакції (на величину теплового ефекту).

Приклад 8.5. Чому дорівнює $E_{\text{акт}}$ реакції



якщо її тепловий ефект $Q = +17$ кДж/моль ($H = -17$ кДж/моль), $E_{\text{акт}} = +168$

кДж/моль. $\overleftarrow{E}_{\text{акт}} = \vec{E}_{\text{акт}} - \Delta H_{\text{реакції}} = 168 - (-17) = 185$ кДж/моль.

Зрозуміло, що зворотній, як і прямий, процес відбувається з утворенням одного й того ж активованого комплексу.

Залежність константи швидкості реакції від енергії активації і від температури вперше виявив Арреніус (1889). Було знайдено лінійну залежність k

від $\frac{1}{T}$. Цю залежність можна виразити формулою:

$$k = Ae^{-\frac{B}{T}},$$

де B дорівнює $E_{\text{акт}}/R$, (R — універсальна газова стала), а A залежить від кількості зіткнень молекул за одиницю часу (2). Тоді

$$k = ze^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}.$$

Більшість молекул не має сферичної форми, тому важливо знати, якою буде їхня орієнтація у момент зіткнення. Для молекул тільки те із зіткнень може виявитись ефективним, унаслідок якого у місці контакту перебуватимуть потрібні атоми реагентів. Через це у формулу вводиться допоміжний множник P , який називається *стеричним* (вірогідним) чинником:

$$k = Pz e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}; \quad Pz = \frac{RT}{N_A h} e^{-\frac{\Delta S_{\text{акт}}}{R}},$$

Хімічна рівновага

Унаслідок самочинного перебігу хімічних реакцій вільна енергія ΔE системи зменшується і може досягнути свого мінімального значення ще до того моменту, коли реагенти повністю вичерпаються. Тоді у системі устальюється рівновага між реагентами, які залишилися, і продуктами, що нагромадилися. У рівнянні реакцій рівноважний стан зображають законом оборотності:



Термодинамічною умовою встановлення рівноваги є $\Delta E = 0$.

Якщо ідеальні гази перебувають у стандартних умовах, тобто коли початкові парціальні тиски кожного із газів (реагентів і продуктів) дорівнюють 1 атм, зміна вільної енергії ΔG° для будь-якої газоподібної системи має бути постійною величиною, яку отримують із рівняння $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 273A\gamma^0$. Коли змінюється тиск від $P_{\text{почат}}$ до $P_{\text{кінц}}$, вільна енергія ΔG° відрізняється від ΔE° для одного

газу на величину $RT \ln \frac{P_{\text{кінц}}}{P_{\text{почат}}}$ якщо газів є кілька (А, В, С і D) і їхні кількості взаємопов'язані законом оборотності, то ΔG змінюється на величину

$RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$. Тобто можна записати

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}.$$

Коли ж усталюється хімічна рівновага, то ми отримуємо

$$-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}.$$

Позбувшись логарифма, матимемо

$$e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}.$$

Замінивши величину $e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}}$ на K_p , матимемо

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_p.$$

Ця формула є математичним вираженням закону дії мас для стану рівноваги. Стала величина K_p називається *константою хімічної рівноваги* процесу. Значення константи рівноваги залежать від природи реагуючих речовин та від температури і не залежать від концентрацій і наявності каталізатора.

Як відомо, парціальні тиски газів характеризують їхню концентрацію у суміші. Тому парціальні тиски можуть бути замінені концентраціями.

Концентраційну константу рівноваги позначають через K_c :

$$\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = K_c.$$

При цьому числове значення K_c не збігається з K_p . Співвідношення між K_p і K_c можна виразити, врахувавши закон Клапейрона—Менделєєва $PV = nRT$

$$P = \frac{n}{V} RT = CRT.$$

Виразивши концентрацію через тиск, матимемо

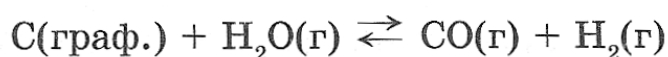
$$K_c = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{(a+b)-(c+d)} = K_p (RT)^{(a+b)-(c+d)},$$

або

$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)}.$$

Формулу $\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = K_C$ широко використовують в обчисленнях хімічної рівноваги не тільки для газоподібних систем, а й у розчинах, бо коли описують поведінку частинок розчиненої речовини використовують рівняння стану ідеальних газів.

Приклад 8.7. При якій температурі константа рівноваги реакції



дорівнюватиме 1?

З рівняння $\Delta G_T = -RT \ln K_T$ випливає, що при $K_T = 1$ ΔG_T буде дорівнювати нулю. Тоді $\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T = 0$, звідси

$$T = \frac{\Delta H_T}{\Delta S_T}$$

Припускаючи, що значення ентальпії й ентропії утворення хімічних сполук при різних температурах суттєво не відрізнятяться, визначаємо, використовуючи для нього стандартні значення ентальпій і ентропій утворення речовин:

$$\Delta H_T = \Delta H_{\text{CO}}^\circ - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -110,5 - (-241,8) = 131,3 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_T = (\Delta S_{\text{CO}}^\circ + \Delta S_{\text{H}_2}^\circ) - (\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + \Delta S_{\text{C}}^\circ);$$

$$\Delta S_T = 197,5 + 130,5 - (57 + 188,7) = 133,6 \text{ Дж/К} = 0,1336 \text{ кДж/К}.$$

$$T = \frac{131,3}{0,1336} = 983 \text{ К}.$$

З кінетичного погляду, усталення хімічної рівноваги пояснюють вирівнюванням швидкостей прямої (з участю реагентів) і зворотної (з участю продуктів) реакцій (рис. 8.17).

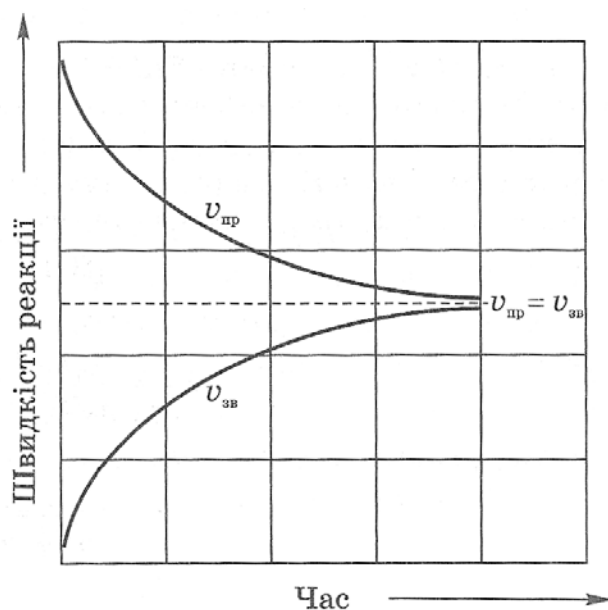


Рис. 8.17. Вирівнювання швидкостей прямої ($v_{\text{пр}}$) і зворотної ($v_{\text{зв}}$) реакцій

Отже:

Стан реагуючої системи, при якому швидкості прямої і зворотної реакцій стають однаковими, називається хімічною рівновагою

Можемо записати

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}} \text{ або } k_{\text{пр}}[A]^a[B]^b = k_{\text{зв}}[C]^c[D]^d,$$

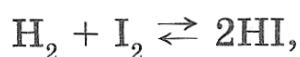
або

$$\frac{v_{\text{пр}}}{v_{\text{зв}}} = 1 = \frac{k_{\text{пр}}[A]^a[B]^b}{k_{\text{зв}}[C]^c[D]^d},$$

тоді

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

Розглянемо для прикладу систему



для якої в певний момент часу після початку реакції устанавлюється рівновага. Це приймається як сталість рівноважних концентрацій усіх трьох речовин. З самого початку після змішування можлива тільки пряма реакція. Проте з часом швидкість прямої реакції з витрачанням вихідних реагентів

щоразу спадатиме. Однак швидкість розкладання гідроген йодиду, навпаки, зростатиме, оскільки продукт щоразу нагромаджуватиметься. У певний момент часу значення швидкостей прямої і зворотної реакцій стануть однаковими:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = K_C.$$

Таким чином, хімічна рівновага — це *динамічний процес*: при ньому в системі щоразу відбуваються два хімічних процеси — прямий і зворотній, які здійснюються з однаковими швидкостями. З настанням рівноваги концентрації реагентів у заданих умовах залишаються незмінними й називаються *рівноважними концентраціями*.

Приклад 8.8. У системі $\text{A}(\text{г}) + 2\text{B}(\text{г}) = \text{C}(\text{г})$ рівноважні концентрації речовин становлять: $[\text{A}] = 0,06$ моль/л; $[\text{B}] = 0,12$ моль/л; $[\text{C}] = 0,216$ моль/л. Знайдіть константу рівноваги (K_C) і вихідні концентрації речовин А і В.

Запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{C}]}{[\text{A}][\text{B}]^2} = \frac{0,216}{0,06(0,12)^2} = 250.$$

За умовою задачі, в кожному літрі системи утворилось 0,216 моль С, на що було використано 0,216 моль А і $0,216 \cdot 2 = 0,432$ моль В. Тоді вихідні концентрації становитимуть:

$$[\text{A}]_0 = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ моль/л};$$

$$[\text{B}]_0 = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ моль/л}.$$

Приклад 8.9. Для реакції $2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ константа рівноваги $K_p = 0,0625$. Який відсоток HI продисоціює до моменту, коли установиться хімічна рівновага?

Візьмемо вихідну концентрацію HI 1 моль/л. Нехай до моменту усталення рівноваги продисоціює x моль HI, за рівнянням реакції

утвориться 0,5x моль H_2 і 0,5x моль I_2 . Тоді рівноважні концентрації становитимуть:

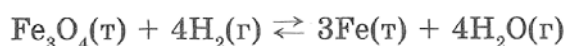
$$\begin{aligned} [\text{HI}] &= 1 - x \text{ моль/л;} \\ [\text{H}_2] &= [\text{I}_2] = 0,5x \text{ моль/л.} \\ K_C &= \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = 0,0625 = \frac{0,5x \cdot 0,5x}{(1-x)^2}. \end{aligned}$$

Узявши корінь квадратний з обох частин рівняння, матимемо:

$$\begin{aligned} \sqrt{0,0625} &= \frac{\sqrt{(0,5x)^2}}{\sqrt{(1-x)^2}}; \\ 0,25 &= \frac{0,5x}{1-x}, \end{aligned}$$

звідси $x = 0,333$. Отже, до моменту усталення рівноваги продисоціює 33,3 % HI.

У вираз константи рівноваги, як і у вираз швидкості реакції, не входять концентрації речовин, які утворюють конденсовані фази або є у великому надлишку. Наприклад, для реакції



$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{H}_2]^4}.$$

Отже, закон дії мас для стану рівноваги можна сформулювати так:

Хімічна рівновага встановлюється, коли добуток рівноважних концентрацій продуктів реакції, піднесених у степені, які відповідають їхнім стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції, поділений на добуток рівноважних концентрацій реагентів, піднесених у відповідні степені, стає сталою величиною за певних умов.

Є реакції, перебіг яких відбувається до кінця, якщо за звичайних умов неможливо здійснити оборотні до цих реакцій процеси. Наприклад,

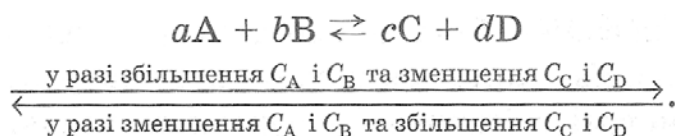


Це необоротний процес, і щоб це підкреслити, у рівнянні реакції ставлять знак рівності.

Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє

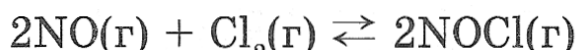
Трапляється так, що усталення хімічної рівноваги між продуктами і реагентами є економічно не вигідним, оскільки знижує вихід продукту. Тоді хімік має знати, як можна змістити хімічну рівновагу в бік реакції, яка утворює потрібну речовину. Змінюючи умови, в яких перебуває система, — концентрацію речовин, тиск, температуру — можна впливати на швидкість прямої та оборотної реакцій. Тоді усталена рівновага в системі порушується і зміщення рівноваги відбувається в бік реакції, швидкість якої після зміни умов зростає.

У разі **збільшення концентрації** реагентів швидкість прямої реакції зазвичай зростає і рівновага зміщується, як кажуть, *вправо*, тобто в бік прямої реакції, в бік збільшення продуктів. Більшого виходу продуктів можна досягти, якщо систематично виводити продукти зі сфери реакції, що призводить до зменшення їхньої концентрації у системі і до зменшення швидкості зворотної реакції порівняно з прямою. У цьому випадку рівновага теж зміщується вправо. Якщо зображувати зміщення положення рівноваги стрілкою під рівнянням реакції, то можна записати:



Для хімічних систем, які містять газоподібні речовини, *зміна тиску* впливає на зміщення рівноваги аналогічно зміні концентрації газів. При цьому значно змінюється швидкість тієї реакції, в якій бере участь більша кількість молекул газів.

Справді, якщо у системі



усталилась рівновага, то двократне збільшення тиску зумовить збільшення концентрацій кожного з газів теж удвічі. Тоді швидкість прямої реакції (за участю трьох молекул газу)

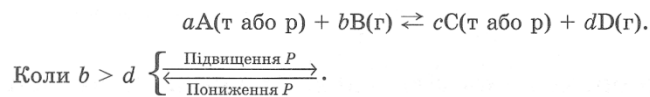
$$\bar{v} = \bar{k}(2[\text{NO}])^2(2[\text{Cl}_2])$$

зросте у 8 разів, а швидкість зворотної реакції

$$\bar{v} = \bar{k}(2[\text{NOCl}])^2,$$

у якій беруть участь дві молекули газу, — лише в 4 рази. Рівновага зміститься вправо. Інакше кажучи, збільшення тиску зміщує хімічну рівновагу в бік реакції, яка "продукує" меншу кількість молекул газоподібних речовин і тим самим знижує тиск у системі. При зменшенні тиску рівновага зміщується в протилежний бік.

У загальному випадку

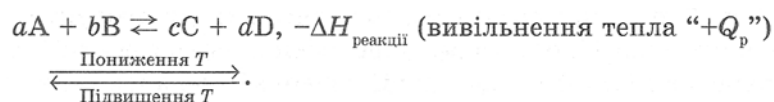


Якщо кількість молекул газів у лівій і правій частині реакції дорівнює кількості молекул газів у правій частині реакції, то зміна тиску не впливає на зміщення рівноваги такої реакції.

Зміна температури впливає на зміщення хімічної рівноваги для тих процесів, які супроводжуються тепловими ефектами. Якщо пряма реакція екзотермічна, то зворотня — ендотермічна, і навпаки. У цьому розділі вже йшлося про те, що для оборотних реакцій енергія активації ендотермічного процесу більша за енергію активації екзотермічного процесу на величину теплового ефекту реакції (ентальпії). Тому чим більшою буде $\xi_{\text{акт}}$, тим більше залежатиме швидкість реакції від температури.

Отже, збільшення температури зміщує хімічну рівновагу в бік ендотермічної реакції, внаслідок якої поглинається теплота і система охолоджується.

У загальному випадку



Порівнюючи зміну зовнішніх умов, у яких перебуває хімічна система, з її відповідним реагуванням на цю зовнішню дію, яка проявляється у зміщенні

хімічної рівноваги, неважко бачити, що таке реагування завжди є протилежним до зміни умов. Так, якщо знижують концентрацію якоїсь із речовин, що перебуває в рівновазі з іншими реагуючими речовинами, то рівновага зміщується в бік тієї реакції, яка підвищує концентрацію заданої речовини. При підвищенні тиску швидше починає відбуватися процес, який знижує тиск, а при підвищенні температури — процес, який спричиняє охолодження системи.

Ці спостереження становлять хімічний зміст загального принципу поведінки систем, які перебувають у заданих умовах у стані динамічної рівноваги:

Якщо на систему, яка перебуває у стані хімічної рівноваги, впливати ззовні за допомогою деяких чинників (тиску, температури, концентрації), то рівновага зміщується в бік тієї реакції, що послаблює цей вплив.

Це правило протидії відоме під назвою принципу Ле Шательє, яке було сформульоване 1884 р.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Оганесян Е.Т. «Неорганічна хімія», 1984.
2. Глінка М.Л. «Загальна хімія», 1982.
3. Сухомлінов А.К. «Практикум із неорганічної хімії», 1983.
4. Льовітін Є.Я., Брізіцька А.М., Ключова Р.Г. «Загальна та неорганічна хімія»- Х.: Прапор, Видавництво НФАУ, 2000.
5. Ріпан Р., Четяну І. «Неорганічна хімія» - М.: Мир, 1971.
6. Ахметов Н.С. «Неорганічна хімія», 1975.
7. Хомченко Г.П. «Хімія для тих, що вступають до Вузів», 1991.
8. Глінка М.Л. «Завдання і вправи з загальної хімії», 1987.
9. Васильєва Я.Б. «Лабораторні роботи із загальної і неорганічної хімії», 1986.
10. Хомченко Г.П. «Завдання з хімії», 1991.
11. «Загальна і неорганічна хімія з елементами проблемного вивчення», 1990.

- 12.«Хімія» - посібник для самоконтролю і самопідготовки, 1985.
- 13.Лідін Р.А., Молочко В.А., Андрєєва Л.Л. «Хімічні властивості неорганічних речовин». М.: Хімія. – 1996.
- 14.Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. Ч.1, 1968; Ч.2, 1971.
- 15.Голуб А.М. , Скопенко В.В. Основи координаційної хімії, 1977.
- 16.Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія, 1979.
- 17.Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія, 1988; 1998.
- 18.Василєга-Дерибас М.Д., Фурсенко А.О. Методична розробка. Номенклатура і термінологія в загальній та неорганічній хімії (Історія, теперішній стан, наукові основи і правила), 1991.
- 19.Манилов К.Р., Тютюнник В.М. Биография атома, 1984.
- 20.Лазаров Д. Электрон и химические процессы, 1987.
- 21.Михалічко Б.М. Курс загальної хімії, 2009.
- 22.Цветкова Л.Б. Загальна хімія: теорія і задачі, Частина 1, 2007.
- 23.Середа А.С. Неорганічна хімія, 2008.
- 24.Бодак О.І., Телегус В.С., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії, 1991.
- 25.Красовський О.М, Старчак В.Г. Загальна та неорганічна хімія у прикладах і завданнях, 1992.
- 26.Василєва М Д. Чудодійні розчини, 1996.

БУДОВА АТОМА

Ядерна модель атома

Сучасні уявлення про будову атома зародилися на початку ХХ ст. Цьому передувала низка грандіозних відкриттів, які зробили фізики. Це, передусім, відкриття електрона, Х-променів, явища радіоактивності, α -частинок тощо. Гіпотеза про те, що атоми не є неподільними і, найвірогідніше, мають доволі складну будову, вперше з'явилася після відкриття явища електролізу. 1834 р. англійський фізик Майкл Фарадей встановив, що низка речовин піддається хімічному перетворенню, коли крізь їхні водні розчини (або розплави) пропускати електричний струм. Якби розчин (розплав) був електропровідним, він повинен містити заряджені частинки (йони). Ця обставина наводить на думку, що атоми — це доволі складні утворення, які за певних умов здатні розпадатися на заряджені складові частинки. Досліджуючи кількісні характеристики електролізу, Фарадей зумів зробити дуже правильні висновки про те, що заряди на йонах кратні певній елементарній одиниці заряду. Згодом для позначення елементарної одиниці йонного заряду англійський фізик Дж. Стоней (1881) запровадив спеціальний термін — *електрон* (від грец. (*electron*) — бурштин, речовина, яка здатна електризуватися під час тертя об деякі матеріали). Застосовувати ж термін "електрон" до реальної негативно зарядженої частинки почали лише через 10 років.

Відкриття електрона

На зламі ХІХ—ХХ ст. з'явилися експериментальні свідчення того, що атоми побудовані з негативно і позитивно заряджених частинок. Те, що електрони є реальними частинками, які можуть приєднуватися до атомів або залишати їх, було доведено фізиками у процесі вивчення впливу електрики на властивості газів. Здійснюючи експерименти з електричними розрядами в

газах при низьких тисках (0,0001 атм), англійський дослідник У. Крукс (1895) спостерігав світіння газів (рис. 4.1).

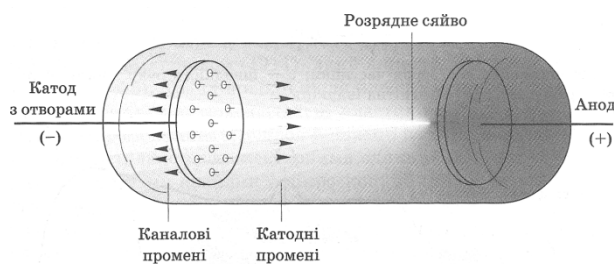


Рис. 4.1. Лампа Крукса для дослідження катодних променів

Висока електрична напруга (близько 10 кВ), яку накладають на впаєні в лампу електроди, відриває від атомів розрідженого газу електрони і примушує їх рухатися в напрямі до анода, а позитивно заряджені йони газу — до катода. За потоком електронів у лампі (*катодними променями*) можна спостерігати за допомогою флуоресцентного екрана, вдаряючись об який електрони спричиняють світіння. Рухаючись в бік анода, катодні промені зіштовхуються з йонами газу, змушуючи їх випромінювати світло. Так виникає розрядне сяйво, колір якого залежить від природи газу, яким наповнюється лампа. Натомість потік позитивно заряджених йонів газу скеровується в бік катода. Якщо в катоді проробити отвори (канали), то йони газу проходять крізь них, спричиняючи світіння протилежного кінця лампи. Потік йонів газу названо *каналовими променями*. Крукс встановив, що катодні промені, як і світловий промінь, поширюються лінійно. Однак на відміну від світлових катодні промені відхиляються в магнітному й електричному полях. Характер такого відхилення вказує на те, що катодні промені несуть на собі негативний заряд і поведуться як потік частинок: вони здатні передавати кінетичну енергію предметам, з якими зіштовхуються. Англійський фізик Дж. Томсон зробив припущення, що катодні промені — це потік гіпотетичних "електронів" Стонея, а 1897 р. він експериментально встановив відношення заряду цих частинок до їхньої маси. На рис. 4.2 зображено схему приладу Томсона для вимірювання відношення e/m . Прилад

Томсона — це видозмінена лампа Крукса; катодні промені проходять крізь отвір в аноді, виокремлюючись у тонкий пучок 1. Далі цей пучок потрапляє між полюси магніту і змінює свою траєкторію, рухаючись по коловій орбіті з певним радіусом. Томсон помітив, що певна задана величина магнітного поля завжди зумовлює відхилення катодних променів в одне і те ж місце — в точку 2. Для зарядженої частинки, яка рухається в магнітному полі, справджується співвідношення

$$\frac{mv^2}{r} = Hev,$$

де m — маса частинки; e — заряд частинки; v — швидкість руху частинки по коловій траєкторії з радіусом r ; H — магнітна індукція.

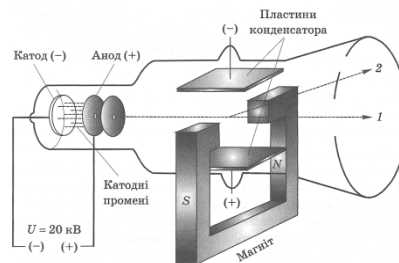


Рис. 4.2. Прилад Томсона для вимірювання відношення e/m

Магнітна індукція і радіус кривини — це величини, які легко можна визначити експериментально, тоді як значення m , e і v — невідомі. Однак, якщо на потік електронів, який уже відхилився магнітним полем у положення 2, подіяти електричним полем, яке виникає між пластинами конденсатора після накладання на них високої напруги (U), так, щоб промінь 2 повернувся назад у положення 1, то можна знайти значення v . Кінетична енергія частинки в електричному полі описується рівнянням

$$Ue = \frac{mv^2}{2}.$$

Звідки

$$v = \sqrt{\frac{2Ue}{m}}.$$

Підставивши v у рівняння (4.1), можна визначити e/m , яке для катодних променів становить:

$$\frac{e}{m_e} = \frac{2U}{H^2 r^2} = 1,75881962 \times 10^8 \text{ Кл/г.}$$

Заряд і маса електрона

Абсолютну величину заряду електрона e було встановлено американським фізиком Робертом Міллікеном (1911), який виконав дотепний дослід з краплинами олії (рис. 4.3). Краплини олії після їхнього впорскування потрапляли крізь отвір у простір між горизонтальні пластини конденсатора, після чого на них діяли X-променями. Внаслідок йонізації повітря краплини олії заряджались одним чи кількома елементарними одиницями електронного заряду. Спостерігаючи за рухом краплин у мікроскоп, Міллікен визначив швидкість вільного падіння зарядженої краплини, потім виміряв напругу (U), яку потрібно було прикласти до пластин конденсатора, щоб змусити краплину олії нерухомо зависнути між пластинами. При цьому сила земного тяжіння і сила електростатичної взаємодії зрівноважувались:

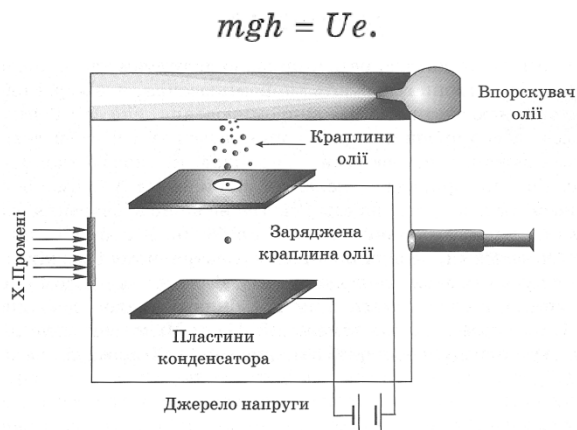


Рис. 4.3. Дослід Міллікена з визначення заряду електрона

Масу (m) краплини олії з відомою густиною (ρ) визначали за співвідношенням $m = \rho V$ (де $V = 4/3\pi r^3$ — об'єм краплі), звідси $m = \rho \cdot 4/3 \pi r^3$. Спостерігаючи за краплиною в мікроскоп, оснащений мірними поділками, встановлювали її радіус (r). Висота H , на якій зависала крапля, дорівнювала половині відстані між пластинами. Беручи до уваги те, що g — це прискорення вільного падіння, визначали заряд електрона (e):

$$e = \frac{mgh}{U} = \frac{4\pi r^3 \rho gh}{3U} = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Зручніше заряди на атомах виражати в елементарних одиницях заряду (е. о. з.). За 1 е. о. з. беруть заряд електрона, який дорівнює $1,60217733 \cdot 10^{-19}$ Кл. Знаючи заряд електрона і визначене Томсоном відношення e/m , можна знайти масу електрона m_e , яка дорівнює $9,1093897 \cdot 10^{-27}$ г (0,00055 а. о. м.), або 1/1840 маси атома Гідрогену:

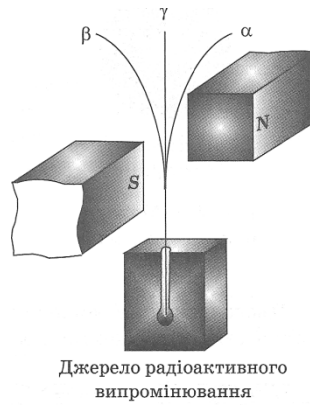
$$m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-27} \text{ г.}$$

Відкриття X-променів

Визначальним етапом на шляху до розуміння складної природи атома стало відкриття X-променів і явища радіоактивності. Німецький фізик Вільгельм Рентген (1895) опублікував дуже цікаві результати досліджень, які проводилися з газорозрядною лампою. Ці дослідження у 1880—1882 рр., раніше за Рентгена, здійснював українець Іван Пулюй. Якщо в запаяній лампі (див. рис. 1.5) створити глибокий вакуум, то електрони, які відриваються від поверхні розжареного катода, безперешкодно долітатимуть до анода. Вдаряючись об анод, електрони генерують випромінювання, яке характеризується великою проникною здатністю. Це випромінювання, яке сам Рентген назвав X-променями, легко проникає крізь папір, деревину і м'язові тканини, але поглинається важчими речовинами, наприклад, кістковою тканиною, металами тощо. До речі, природа та механізм виникнення X-променів були правильно описані Пулюєм, тоді як сам Рентген не вірив в існування електронів, які власне і спричинюють виникнення X-променів. X-промені, які ще називають рентгенівськими, не відхиляються в електричному і магнітному полях і, отже, не є пучками заряджених частинок. Згодом стало відомо, що X-промені, як і світло, є електромагнітним промінням з малою довжиною хвилі (див. рис. 1.2). Через 18 років німецький фізик Макс фон Лауе підтвердив їхню хвильову природу, спостерігаючи дифракцію X-променів на кристалах (див. рис. 1.7).

Явище радіоактивності

Французьким ученим Анрі Беккерелем (1896) було відкрито явище радіоактивності. Виконуючи досліди із флуоресценцією різноманітних мінералів, Беккерель випадково поклав загорнуту в чорний папір фотографічну пластинку до шухляди стола поруч із сіллю $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Пластинка виявилась підсвіченою. Беккерель слушно припустив, що підсвічення пластинки спричинюють якісь промені, які виходять із солі урану. Впродовж наступних двох років видатна польська вчена Марія Склодовська-Кюрі разом зі своїм чоловіком П'єром Кюрі виділила з уранової руди два геть нових радіоактивних елементи і назвали їх Полонієм (Po) (від лат. *Polonia* — Польща) та Радієм (Ra) (від лат. *Radius* — промінь). Нові елементи випромінювали такі самі промені, які спостерігав Беккерель. Відкриття радіоактивності ще більше вразило фізиків того часу, ніж відкриття X-променів. Поступово ставало відомо, що радіоактивне випромінювання зумовлюється руйнуванням атомів і, отже, атоми не є неподільними частинками речовини, а можуть розпадатися на інші атоми. Німецький фізик Ернст Резерфорд (1899), вивчаючи природу радіоактивного випромінювання, встановив, що воно неоднорідне і складається із променів трьох типів, які були названі альфа (α)-, бета (β)- і гамма (γ)-променями. Усі ці три типи випромінювання викликають світіння деяких речовин, наприклад, цинк сульфід (ZnS), та іонізують гази, крізь які проходять. Окрім того, α -промені по-різному поведуться у магнітному або електричному полях (рис. 4.4). За характером відхилення було встановлено, що γ -промені — це електромагнітне випромінювання з меншою довжиною хвилі, ніж X-промені (див. рис. 1.2), β -промені, як і катодні промені, виявилися пучками електронів, а α -промені — потоком частинок з масою 4 а. о. м. та зарядом +2 (α -частинки — це ядра гелію He^{2+}).



Джерело радіоактивного випромінювання

Рис. 4.4. Дія магнітного поля на радіоактивне випромінювання

Модель будови атома за Томсоном

Дж. Томсон (1898) запропонував модель будови атома, схематично зображену на рис. 4.5. У моделі атома за Томсоном уся маса атома і весь позитивний заряд були рівномірно розподілені по всьому об'єму атома, а електрони вкраплювалися в атом, як родзинки в кекс. Взаємне відштовхування електронів забезпечувало їм рівномірний розподіл в атомі. Йонізацію можна було собі уявити як "вискубування родзинок-електронів з кексу-атома". Внаслідок йонізації залишався масивний острів з некомпенсованим позитивним зарядом.

Планетарна модель будови атома

Однак Е. Резерфорд (1909) змушений був відкинути модель Томсона, запропонувавши ядерну (планетарну) модель атома. Причиною стали результати досліджень, проведених Е. Гейгером і Е. Марсденом із розсіювання потоку α -частинок дуже тонкою (0,0006 мм) золотою фольгою. Експеримент Гейгера—Марсдена схематично зображено на рис. 4.6. Було встановлено, що під час бомбардування фольги α -частинками більшість α -частинок проходило крізь фольгу без будь-якого або з незначним

відхиленням (а), деякі α -частинки помітно відхилялись (b) від початкової траєкторії, і лише мізерна кількість α -частинок (приблизно 1 із 8000) рикошетом відбивалися від фольги (с).



Рис. 4.5. Модель атома за Томсоном

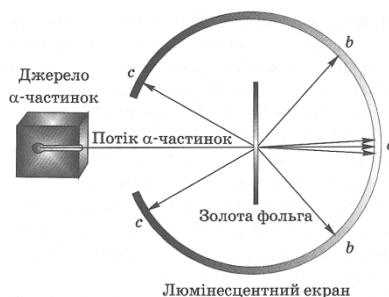


Рис. 4.6. Схема досліду Гейгера—Марсдена

Цього факту не можна було пояснити, ґрунтуючись на томсонівській моделі атома. Рівномірний розподіл позитивного заряду і маси по всьому об'єму атома здатний відхиляти α -частинки тільки на незначний кут (рис. 4.7, а). Резерфорд, Гейгер і Марсден слушно припустили, що α -частинки могли б рикошетити від золотої фольги у тому разі, якщо б уся маса і весь позитивний заряд атома були сконцентровані в дуже малому ядрі, яке міститься в центрі атома (рис. 4.7, б). За обчисленнями Резерфорда, заряд ядра атома Ауруму мав би становити +100 (+20) (насправді він дорівнює +79), а радіус ядра атома Ауруму не повинен перевищувати $0,0001 \text{ \AA}^0$ (насправді він наближається до $0,00001 \text{ \AA}^0$).

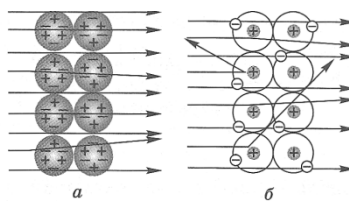


Рис. 4.7. Розсіювання α -частинок золотою фольгою, які ґрунтуються на моделі атома, котру запропонував Томсон (а), і моделі атома за Резерфордом (б)

Вимальовувалася така картина будови атома: у центрі - атома міститься надзвичайно щільне ядро, яке оточують від'ємні заряди — електрони. Електрони посідають ту ділянку атома, радіус якої у 100 000 разів більший, ніж радіус ядра. Модель атома, яку запропонував Резерфорд (1911), дещо нагадувала Сонячну систему: планети-електрони обертаються навколо

Сонця-ядра на колових орбітах (рис. 4.8). Ця модель чудово узгоджувалася з експериментом Гейгера—Марсдена. Більшість α -частинок після проходження крізь металеву фольгу не відхиляються від своєї початкової траєкторії, оскільки вони проходять поміж ядрами атомів речовини. Коли α -частинки проходять дуже близько від ядра, на них чинить вплив величезна концентрація заряду і α -частинки відхиляються від початкової траєкторії на відповідний кут. Мізерна ж кількість α -частинок, які все ж наштовхуються на ядра, миттєво відбивається від них.



Рис. 4.8. Планетарна модель атома за Резерфордом

Ядро атома

Гіпотеза Резерфорда щодо планетарної будови атома, по суті, виявилася фундаментом, на якому методами квантової, а згодом і хвильової механіки описують і уточнюють моделі атомів. Нині встановлено, що основна маса атома (понад 99,9 %) зосереджена в ядрі, розмір якого має порядок 10^{-13} см (1 Фермі). Це на 5 порядків менше, ніж розмір самого атома (10^{-8} см = 1 А⁰). Якщо уявно збільшити розмір атома до розміру футбольного поля стометрової довжини, то ядро на цьому полі виглядатиме (не як м'яч!), як головка шпильки (1 мм), при цьому маса цієї крупинки мала б становити 50 000 000 кг. Ядро має складну будову. Основними ядерними частинками є нуклони — протони (*p*) (від грец. (*proton*) — первинне) і нейтрони (*n*) (від лат. *neutrum* — ні те, ні се; тобто щось проміжне, нейтральне).

Закон Мозлі

Англійський фізик Г. Дж. Мозлі (1913), вивчаючи рентгенівські спектри, які випромінюють різні хімічні елементи (метали), встановив, що довжина хвилі характеристичного X-випромінювання (див. рис. 1.6) залежить від

природи хімічного елемента. Графік залежності оберненого значення квадратного кореня з довжини хвилі $\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right)$ X-променів від порядкового номера елемента в періодичній системі показано на рис. 4.9. Мозлі зробив припущення, що порядковий номер елемента — це заряд ядра і що цей заряд зростає при переході від одного елемента до наступного на одиницю. Він назвав порядковий номер елемента в періодичній системі *атомним номером* і позначив його символом Z . Закон Мозлі формулюється так:

Квадратний корінь з оберненого значення довжини хвилі певних ліній однакових серій характеристичного рентгенівського спектра пропорційний атомному номеру елемента

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} \sim Z$$

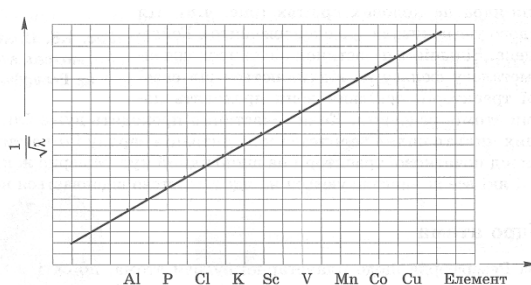


Рис. 4.9. Залежність $\frac{1}{\sqrt{\lambda}}$ від атомного номера (з дослідів Мозлі)

Елементарні частинки

Нині відомо, що порядковий номер елемента відповідає кількості протонів у ядрі. Оскільки атоми в цілому електронейтральні, то кількість електронів має дорівнювати кількості протонів. Однак маси атомів більші за сумарну масу протонів у ядрах. Для пояснення надлишку маси було зроблено припущення про існування нейтронів. Ці частинки повинні мати таку саму масу, що й протони, і нульовий заряд. Існування нейтронів було встановлено Дж. Чедвіком (співпрацівником Резерфорда). Чедвік (1932) виявив, що коли бомбардувати берилієву пластинку α -частинками (ядрами Гелію He) то берилій починає випромінювати незаряджені частинки. Схему експерименту Чедвіка зображено на рис. 4.10. Якщо на шляху цих незаряджених частинок

поставити парафін, то, пройшовши крізь нього, незаряджені частинки перетворюються на протони. Випромінювання, яке не несе на собі жодного електричного заряду і яке своєрідно взаємодіє з парафіном, - це і є потік нейтронів. Маса спокою протона й нейтрона відповідно дорівнюють 1,00728 та 1,00866 а. о. м. Маса електрона значно менша (0,00055 а. о. м.). До складу ядра входять також частинки, маса яких є проміжною між масою протона й електрона. Такі частинки називаються *мезонами* (від грец. середній, усереднений). Андерсон і Неддермейер (1936) виявили частинки, які у 210 разів масивніші, ніж електрони. Згодом ці частинки були названі мезонами або мюонами. Знайдені позитивні і негативні мюони. Усі електричні заряди "елементарних" частинок за своєю абсолютною величиною дорівнюють заряду електрона, тобто 1 е. о. з., і раніше вважалося, що заряд електрона найменший серед можливих. Однак існують частинки з меншими, ніж в електрона, зарядами, — це мезони.

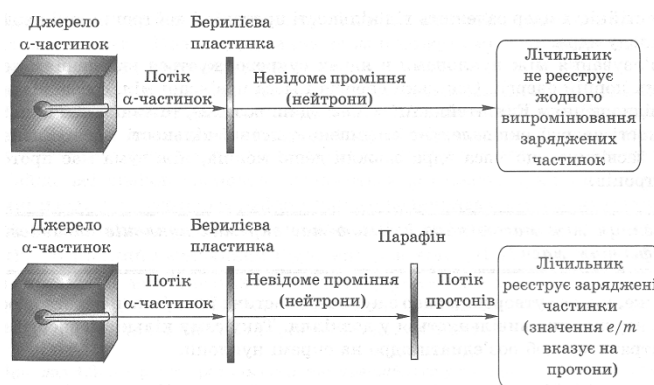


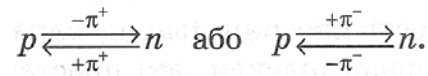
Рис. 4.10. Схема дослідів Чедвіка

У середині минулого століття Повелл відкрив новий різновид мезонів, які у 275 разів масивніші за електрони. Їх назвали піонами. Знайдено позитивні, негативні, а згодом (1950) і нейтральні піони.

Ядерні сили

Утворення міцних і компактних атомних ядер з протонів і нейтронів зумовлено ядерними силами (ядерними зв'язками), які виникають між

нуклонами. Відповідальними за виникнення цих ядерних сил є мезони. Нуклони обмінюються між собою мезонами (передусім піонами), по чергово перетворюючись то в протон, то в нейтрон:



Отже, зв'язування нуклонів у ядрах має обмінну природу. Вочевидь, протон може утворювати зв'язки (тобто обмінюватися мезонами) з обмеженою кількістю нейтронів і, навпаки, нейтрон зв'язується з обмеженим колом протонів. Тому стійкість ядер залежить від кількості протонів і нейтронів, які входять до складу ядра. Зв'язування між нуклонами в ядрах супроводжується виділенням величезних порцій енергії. Оскільки енергія і маса пов'язані між собою відомим співвідношенням Ейнштейна $E = mc^2$, то вивільнення певної кількості енергії еквівалентне зменшенню певної кількості маси. Експеримент засвідчує, що маса ядра завжди дещо менша, ніж сума мас протонів і нейтронів.

Різниця між масою ядра і сумою мас окремих нуклонів називається дефектом маси. Отже, під час утворення ядер з нуклонів частина їхньої маси перетворюється в енергію, яка вивільняється у довкілля. Таку саму кількість енергії треба витратити, щоб роз'єднати ядро на окремі нуклони.

Приклад 4.1. Обчисліть енергію зв'язку ядра атома Берилію в Дж/атом і в Дж/нуклон, якщо $m_{({}^9_4\text{Be})} = 9,012200$ а. о. м., $m_{({}^1_1\text{H})} = 1,007825$ а. о. м., $m_n = 1,008665$ а. о. м., $c = 2,998 \times 10^8$ м/с, 1 а. о. м. = $1,661 \cdot 10^{-27}$ кг (значення мас атомів ${}^9_4\text{Be}$ і ${}^1_1\text{H}$ наведено з урахуванням маси електронів).

- Атом ${}^9_4\text{Be}$ містить 4 протони, 4 електрони і 5 нейтронів.
- Маса 4 протонів + 4 електрони = $4 {}^1_1\text{H} = 4,031300$ а. о. м.
- Маса 5 нейтронів = $5,043325$ а. о. м.
- Загальна маса частинок = $4,031300 + 5,043325 = 9,074625$ а. о. м.
- Маса атома ${}^9_4\text{Be} = 9,012200$ а. о. м.
- Дефект маси = $9,074625 - 9,012200 = 0,062425$ а. о. м.
- Оскільки $\Delta E = \Delta mc^2$, то:

$$E = 0,062425 \text{ а. о. м.} \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot (2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 9,32 \cdot 10^{-12} \text{ Дж.}$$

Отже, енергія зв'язку на один атом дорівнює $9,32 \cdot 10^{-12}$ Дж/атом. Енергія зв'язку на один нуклон дорівнює $9,32 \cdot 10^{-12} : 9 = 1,04 \cdot 10^{-12}$ Дж/нуклон.

Види ядер атомів

Маса ядра (масове число атома (A)), як сума мас усіх протонів і нейтронів (з урахуванням "дефекту маси"), практично дорівнює масі цілого атома, бо частка маси усіх електронів в атомі становить не більше 0,1—0,01 %. Кількість нейтронів (N_n) у ядрі знаходять за різницею:

$$N_n = A - Z.$$

Для позначення кількості протонів (заряд ядра атома) і масового числа атома використовують числові індекси, які проставляють біля символу елемента в певному місці. Наприклад, для Хлору ${}_y^x\text{Cl}_u^z$ x характеризує заряд ядра атома, y — атомну масу, тоді як z вказує на заряд йона Хлору в певному стані — кількість атомів, які входять до складу молекули. Ядра атомів, які містять однакову кількість протонів, належать до одного і того ж елемента. Проте ядра таких атомів можуть містити різну кількість нейтронів і, отже, мати різну масу. **Різновиди атомів одного і того ж хімічного елемента, які відрізняються за масою, але мають однаковий заряд ядра, називають нуклідами (ізотопами).** Майже всі хімічні елементи складаються із кількох нуклідів, тому їхні атомні маси, які є середньоарифметичними величинами від мас нуклідів, виражають не цілими, а дробовими числами. Для Гідрогену відомі три нукліди: протій (легкий і звичайний Гідроген), дейтерій D (важкий Гідроген) і тритій T (надважкий Гідроген). Оксиген теж складається з трьох нуклідів: ^{16}O , ^{17}O і ^{18}O . Позначаючи нукліди, не обов'язково вказувати заряд ядра атома, оскільки про це свідчить символ елемента.

Приклад 4.2. Хлор у природних сполуках трапляється у вигляді нуклідів ^{35}Cl (75,5 %) і ^{37}Cl (24,5 %). Яка середня мольна маса атомів Хлору?

$$M_{\text{середня}} = \frac{M_{(^{35}\text{Cl})} \cdot \omega_{(^{35}\text{Cl})} \% + M_{(^{37}\text{Cl})} \cdot \omega_{(^{37}\text{Cl})} \%}{100 \%} = \frac{35 \cdot 75,5 + 37 \cdot 24,5}{100} = 35,49 \text{ (г/моль)}$$

Найбільшу кількість нуклідів (по 6—10) мають елементи з порядковими номерами від 40 до 56. Кількість стійких (стабільних) нуклідів значно менша, ніж кількість нестійких, тобто радіоактивних. Із 19 нуклідів Йоду лише ^{127}I ,

який входить до складу природних сполук Йоду, є стабільним. Стійкі нукліди мають елементи, заряд ядер яких не перевищує 83. Втім, у технецію ${}_{43}\text{Tc}$ і в прометію немає жодного стабільного нукліда. Радіоактивні нукліди цих елементів отримують штучно. Елементи, починаючи з $z = 84$ (Полоній) і закінчуючи 92 (Уран), хоч і трапляються у природі, проте складаються лише з нестійких нуклідів. Для елементів із $z > 92$ нукліди стають настільки нестійкими, що у природі їх не існує. Усі важкі елементи, починаючи з Нептунію ($z = 93$), отримують штучно. Серед різних хімічних елементів трапляються атоми, ядра яких відрізняються за зарядом, але мають однакову масу. *Різні елементи, атоми яких мають однакову масу, називаються ізобарами ("однакова вага")*. Ізобари містять однакову кількість нуклонів, проте різну кількість протонів і, отже, нейтронів. Наприклад, атоми таких елементів, як Аргон, Калій і Кальцій з атомною масою 40 — ${}_{18}^{40}\text{Ar}$, ${}_{19}^{40}\text{K}$, ${}_{20}^{40}\text{Ca}$, є ізобарами. Часто ядра атомів характеризують нейтронним складом, тобто кількістю нейтронів, які припадають у ядрі на один протон. Від цієї характеристики залежить стійкість ядер. *Ядра різних елементів, які містять однакову кількість нейтронів, називаються ізотонами ("однаковий тиск")*. Атоми таких елементів, як Ксенон, Барій, Лантан і Церій (${}_{54}^{136}\text{Xe}$, ${}_{56}^{138}\text{Ba}$, ${}_{57}^{139}\text{La}$, ${}_{58}^{140}\text{Ce}$), ядра яких містять по 82 нейтрони, є ізотонами.

Стійкість ядер атомів

Стабільність ядер залежить від кількості протонів і нейтронів, які входять до складу ядер, і від їхнього співвідношення. Спостереження засвідчили, що ядра, які містять 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82 протонів або стільки ж (а також 126 і 152) нейтронів, характеризуються підвищеною стійкістю. Пояснень цьому фактові ще й досі немає. Через це ці числа дещо іронічно назвали "магічними".

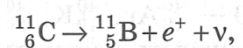
У максимально стійких ядрах легких елементів на 1 протон припадає 1 нейтрон:

$$\frac{Z}{A} = 0,5.$$

У разі збільшення заряду ядра зростання кількості нейтронів випереджає зростання кількості протонів, і для ядер важких елементів $\frac{Z}{A} \approx \frac{1}{3}$. Для найстійкіших нуклідів співвідношення між Z і A описується емпіричним рівнянням.

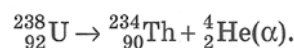
$$\frac{Z}{A}(1,98 + 0,015A^{0,67}) = 1.$$

У разі недостачі або надлишку нейтронів ядро стає нестійким і розпадається. Залежно від того, на які саме частинки розпадається ядро, розрізняють кілька типів радіоактивного розпаду. *При дефіциті нейтронів* ядра атомів повинні випускати позитивно заряджені частинки — протони (*протонний розпад*) (або позитрони — e^+ чи p^+) (*позитронний розпад*), тим самим понижуючи свій заряд і збільшуючи частку нейтронів у ядрі. (Позитрон — це античастинка до електрона, тому її позначають так само, як і електрон (e) або як пучок електронів, але зі знаком "+"). Протонний розпад важко виявити, оскільки час "життя" ядер, з яких вивільняється один, а іноді й два протони (протоноактивні ядра), є вкрай коротким. У процесі *позитронного розпаду* заряд ядра зменшується на одиницю, тоді як маса ядра практично не змінюється, оскільки протон, втрачаючи позитивний заряд, стає нейтроном. Інакше кажучи, елемент, який з'являється при позитронному розпаді щодо елемента, який у цьому процесі зникає, буде ізобарою. Наприклад:

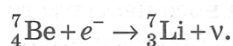


де ν — нейтрино (від італ. *neutrino* — нейтральний), стабільна електронейтральна елементарна частинка, маса якої наближається до нуля, а швидкість руху — до швидкості світла. У вказаному процесі виділення позитрона відбувається унаслідок перетворення протона в нейтрон, і тому

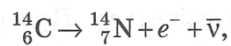
тут мусить виконуватися закон збереження кількості руху. Ось чому для повного балансу лівої і правої частин рівняння радіоактивного розпаду вводиться гіпотетична частинка — нейтрино. Нині існування нейтрино доведено експериментально. Нейтрино вирізняється неабиякою проникністю. Для ядер важких елементів з дефіцитом нейтронів енергетично вигідним розпадом є відщеплення великих частинок — ядер Гелію (α -частинок) або навіть спонтанний розпад ядра. Це зумовлено тим, що у важких ядрах відносний вміст нейтронів (навіть за умови їхнього дефіциту) вищий, аніж у легких. У разі α -розпаду E зменшується на 2, а масове число — на 4 одиниці. Наприклад:



Відомо понад 200 α -активних нуклідів для елементів з $z > 84$ і близько 20 — для рідкісноземельних елементів. У разі спонтанного розпаду вихідне ядро ділиться на 2 (рідше на 3—4) частини з зарядами, близькими до 50. Ядра, які при цьому виникають, переобтяжені нейтронами і теж є радіоактивними. Ще одна можливість перетворення ядра з дефіцитом нейтронів виявляється в *електронному захопленні*. Є такі випадки, коли ядро може захопити електрон, який перебуває на найближчій до нього орбіталі, і тоді протон перетворюється на нейтрон, дефіцит яких усувається. Наприклад, унаслідок захоплення ядра атомів Берилію перетворюються в ядра атомів Літію:



При надлишку нейтронів процеси радіоактивного розпаду відбуваються внаслідок перетворення нейтронів у протони, що супроводжується вивільненням негативно заряджених частинок-електронів (e). Електронний розпад (β -розпад) є основним типом розпаду ядер з надлишком нейтронів і призводить до появи нових ядер з такою самою масою, однак із Z , збільшеним на одиницю. Це видно на прикладі β -розпаду радіоактивного нукліда Карбону:



де $\bar{\nu}$ — антинейтрино, така ж частинка, як і нейтрино, але з протилежним спіном (про спін ітиметься далі). На завершення, кілька слів скажемо про γ -випромінювання. Ядра деяких радіоактивних нуклідів часто випромінюють електромагнітні хвилі з дуже високою енергією (з довжиною хвилі, меншою за $0,1 \text{ \AA}$). Ядра атомів можуть перебувати в нормальному та збудженому стані. При переході зі збудженого в нормальний стан ядра випромінюють порцію енергії у вигляді електромагнітних хвиль з високою частотою коливання, які Резерфорд назвав γ -променями.

Квантова модель будови атома

Масивні позитивно заряджені ядра атомів створюють довкола себе потужне електромагнітне поле, в якому перебувають електрони. Кількість електронів в атомі і їхнє розташування у просторі визначають хімічні властивості елемента.

Квантова теорія світла

Ядерна (планетарна) модель атома за Резерфордом пояснювала існування електрона на коловій орбіті зрівноважуванням двох сил (рис. 4.11) — відцентрової та електростатичного притягання:

$$F_{\text{відц}} = F_{\text{ел. стат}},$$

або

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2},$$

де m_e — маса електрона; v і e — його швидкість та заряд; r — радіус орбіти.

Відомо, що електричний заряд, рухаючись по замкнутому контурі, випромінює електромагнітні хвилі. Те саме мало б трапитися і з електроном, який обертається довкола ядра. При цьому електрон мав би втрачати енергію,

а радіус орбіти після кожного наступного витка зменшуватися. Рухаючись таким чином по спіралі, електрон врешті-решт мав би впасти на ядро, тобто мала б відбутися нігіляція (від лат. *nihil* — ніщо, нічого) атома.

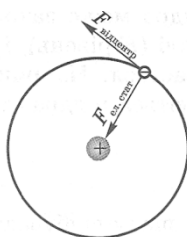


Рис. 4.11. Сили, які діють на електрон у ядерній моделі атома

Попри те, що класична механіка не змогла пояснити стійкість ядерної моделі атома, у фізиці з'явилися й інші малозрозумілі факти. Йдеться про світіння розпеченого шматка заліза. Відомо, що всі сильно нагріті тверді тіла світяться. При не дуже високій температурі більша частина випромінювання припадає на червону ділянку спектра, і тоді кажуть, що тіло розпикається "до червоного". При вищих температурах колір розпеченого тіла стає помаранчевим, далі переходить у жовтий і, нарешті, тіло розпикається "до білого". При дуже високих температурах випромінювання в червоній ділянці спектра послаблюється і тіло набуває синюватого відтінку (рис. 4.12). За законами класичної фізики, коли зростає частота випромінювання, має зростати і його інтенсивність. Тому у спектрах випромінювання мало б бути значно більше синього й ультрафіолетового компоненту й усі предмети мали б видаватися людському оку синіми.

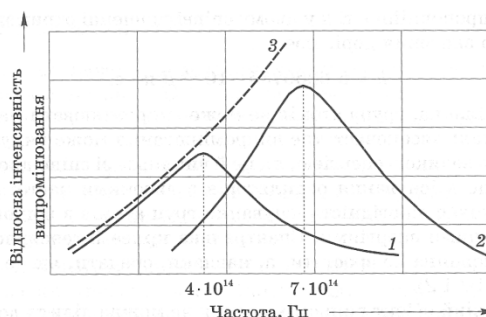


Рис. 4.12. Випромінювання розпеченого тіла з ідеальними випромінювальними властивостями: 1 — температура помірна, тіло розпечене "до червоного", максимум випромінювання припадає на червону ділянку спектра; 2 — температура висока, тіло розпечене "до білого", максимум кривої випромінювання зміщений до більших частот; 3 — крива випромінювання, яку передбачено класичною фізикою

Насправді ж інтенсивність випромінювання після проходження через максимум спадає. Це протиріччя між теорією і практикою у фізиків того часу отримало назву *ультрафіолетової катастрофи*. Німецький фізик Макс Планк (1900) подав своє тлумачення цього парадокса. Згідно з класичною фізикою, світло випромінюється з певною частотою тому, що частинки (атоми або групи атомів) у твердому тілі коливаються (осцилюють) з певною частотою. Такий підхід дає змогу здійснити теоретичні обчислення спектральної кривої інтенсивності, але за умови, що відома відносна кількість осциляторів, які коливаються з кожною частотою. Припускалося, що можливі будь-які частоти коливань і що енергія, пов'язана з кожною частотою, залежить тільки від кількості осциляторів, які коливаються з цією частотою. При зростанні температури кількість осциляторів, які коливаються з високою частотою, повинна збільшуватись і інтенсивність у синій і ультрафіолетовій ділянках спектра мала б бути найбільшою. Отже, за класичними законами фізики, чим вищою буде температура, тим більшою повинна бути інтенсивність високочастотної ділянки електромагнітного спектра (крива 3 на рис. 4.12). Новаторське припущення Планка, яке суперечило законам класичної фізики, ґрунтувалося на тому, що енергія електромагнітного випромінювання вивільняється або ж поглинається порціями (*квантами*). Енергія (E) одного кванта випромінювання пропорційна частоті випромінювання (ν):

$$E = h\nu.$$

Коефіцієнт пропорційності h у цьому співвідношенні отримав назву *сталой Планка*, і його значення дорівнює

$$h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

За теорією Планка, група атомів не може випромінювати малу енергію на високих частотах; високочастотне випромінювання може випускатися лише осциляторами з великою енергією. Отже, вірогідність існування осциляторів з високими частотами незначна, оскільки низькою є вірогідність

існування груп атомів з відповідними великими коливальними енергіями. Спектральна крива інтенсивності при високих частотах повинна не зростати, а, навпаки, спадати, як це і показано на рис. 4.12 (криві 1 і 2). Отже, будь-який об'єкт випромінювання не можна ділити до безмежності, не змінюючи його природи, оскільки він складається з певної кількості (можливо, навіть з дуже великої, та все ж з обмеженої) окремих порцій (квантів). Між квантуванням енергії і дискретністю речовини простежується певна аналогія. Якщо, наприклад, розглядати кристалик діаманта, який, як відомо, складається з атомів Карбону, то зовні він видається суцільним. Від цього кристалика, який, наприклад, має масу 12 г, можна відколоти шматочок з будь-якою масою — 1г, 0,5 мг, 0,13 мкг тощо. Але меншої маси, ніж маса одного атома Карбону ($1,99265 \cdot 10^{-23}$ г), відокремити від кристалика діаманта не вдасться. Отже, дискретною частинкою в кристалі діаманта є атом Карбону, і таких частинок у кристалі масою 12 г буде $6,022 \cdot 10^{23}$ атомів. Те саме стосується і квантів світла: для того, щоб перевести у збуджений стан, наприклад, один електрон у молекулі хлорофілу, потрібний один квант енергії, еквівалентний енергії одного фотона світла у синьо-зеленому діапазоні, а для збудження 1 моль електронів в 1 моль молекул хлорофілу потрібно витратити енергію, яка еквівалентна 1 моль фотонів світла у цьому ж діапазоні. Приклад 4.3. Обчисліть енергію фотона зеленого світла (кДж). Скільком кілоджоулям відповідає 1 моль фотонів зеленого світла?

Довжина хвилі зеленого світла становить $\lambda = 5000 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Частоту зеленого світла можна знайти зі співвідношення

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{5 \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 0,6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} \text{ (тобто } 0,6 \cdot 10^{15} \text{ Гц).}$$

Енергія одного фотона зеленого світла становить

$$E = h\nu = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) \cdot (0,6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}) = 4 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 4 \cdot 10^{-22} \text{ кДж.}$$

Помноживши

знайдену величину на число Авогадро, отримаємо енергію 1 моль фотонів зеленого світла:

$$E = (4 \cdot 10^{-22} \text{ кДж}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ фотонів/моль}) = 240 \text{ кДж/моль.}$$

Спектр атома Гідрогену

Гіпотеза Планка щодо квантування енергії світла виявилась фундаментальним законом природи. Найбільш вражаючий для хіміків прояв квантування енергії світла знайшов своє відображення при спробах пояснити атомні спектри. Уже йшлося про те, що атоми і молекули здатні поглинати світло з певними характеристичними частотами. Розподіл частот поглинання називається *спектром поглинання* і слугує способом, за допомогою якого впізнаються атоми і молекули. Якщо речовину нагріти до високої температури, то її атоми починають випромінювати світло певних частот. Наприклад, атомарний Гідроген здатний випромінювати червоне світло. Спектр світла, яке випромінюють атоми, має назву *спектра випромінювання*, або *емісійного спектра*. На рис. 4.13 зображено фрагмент спектра випромінювання атомарного Гідрогену. Шкала спектра градуєвана у хвильових числах. Хвильове число $\bar{\nu}$ є величиною, оберненою до довжини хвилі, і ця величина показує кількість довжин хвиль, які вкладаються в одному сантиметрі (см^{-1}):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

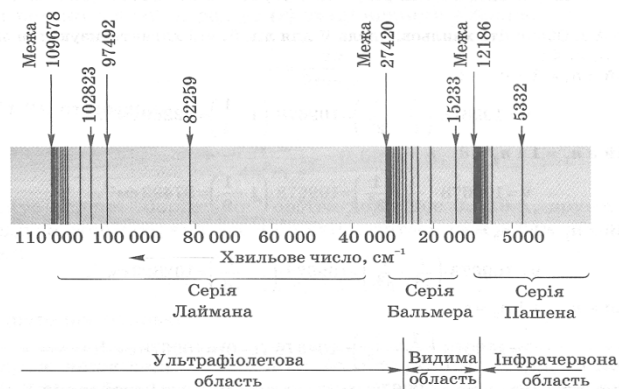


Рис. 4.13. Схема емісійного спектра для розпеченого атома Гідрогену

На спектрі випромінювання атомарного Гідрогену можна бачити три окремі групи ліній. Кожна із трьох груп ліній, або, як їх іще називають, серії, названа іменем ученого, який їх відкрив. Серія, яка починається при 82259 см^{-1} і продовжується до 109678 см^{-1} , відповідає ультрафіолетовій ділянці спектра і має назву *серії Лаймана*. Серія, яка починається при 15233 см^{-1} і продовжується до 27420 см^{-1} , називається *серією Бальмера*, і вона охоплює більшу частину видимої і невелику частину ультрафіолетової ділянки спектра. Лінії, які розташовані між 5332 і 12186 см^{-1} інфрачервоної ділянки спектра, утворюють *серію Пашена*. Дж. Бальмер (1885) показав, що для хвильових чисел ліній спектра атомарного Гідрогену (серія Бальмера) справджується емпіричне співвідношення

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right),$$

де $n = 3, 4, 5$

Згодом Йоганес Рідберг вивів загальне співвідношення, яке давало змогу визначати положення всіх ліній спектра атомарного Гідрогену. Це співвідношення назвали *рівнянням Рідберга*:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Тут n_1 і n_2 — цілі числа, R_H — *стала Рідберга*, точне значення якої, згідно з експериментальними результатами, становить $109677,581 \text{ см}^{-1}$. Приклад 4.4. Обчисліть хвильові числа $\bar{\nu}$ для ліній, які характеризуються значеннями $n_1 = 1$ і $n_2 = 2, 3, 4$ і ∞ .

Для ліній з $n_1 = 1$ і $n_2 = 2$

$$\bar{\nu} = 109678 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 109678 \cdot \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 82259 \text{ см}^{-1}.$$

Для ліній з $n_1 = 1$ і $n_2 = 3$

$$\bar{\nu} = 109678 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 109678 \cdot \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 97492 \text{ см}^{-1}$$

Для ліній з $n_1 = 1$ і $n_2 = 4$

$$\bar{\nu} = 109678 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 109678 \cdot \left(1 - \frac{1}{16} \right) = 102823 \text{ см}^{-1}.$$

Для ліній з $n_1 = 1$ і $n_2 = \infty$

$$\bar{\nu} = 109678 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 109678 \cdot (1 - 0) = 109678 \text{ см}^{-1}.$$

Як бачимо, хвильове число 109678 см^{-1} (яке чисельно дорівнює сталій Рідберга), відповідає найбільш високочастотній спектральній лінії серії Лаймана. Рівняння Рідберга лише констатує, що хвильове число спектральної лінії визначається різницею між двома числами, кожне з яких обернено пропорційне квадратові деякого числа. Пояснити, чому це так, класична фізика не змогла.

Основні положення будови атома за Бором

Данський фізик Нільс Бор (1913) запропонував власну теорію будови атома Гідрогену, яка водночас розв'язувала проблему стійкості ядерної (планетарної) моделі атома й давала чудове пояснення спектрам атома Гідрогену. Його теорія засновувалась на понятті квантування енергії і була сформульована у вигляді двох постулатів. У моделі атома Гідрогену, запропонованій Бором, як і в ядерній моделі Резерфорда (див. рис. 4.11), електрон з масою m_e рухається по коловій орбіті на відстані від ядра. Бор уперше постулював:

♦ *Атом не випромінюватиме і не поглинатиме енергії, якщо електрон рухатиметься по стаціонарних (квантових) орбітах з дискретними значеннями.*

Орбіта вважається стаціонарною, якщо момент кількості руху електрона дорівнює цілому числу (n) квантів енергії, тобто

$$m_e v r = \frac{n h}{2\pi}$$

Звідси неважко знайти радіус (r) стаціонарних ("борівських") орбіт.

Підставимо

$$v = \frac{n h}{2\pi m_e r}$$

у вираз (4.2), отримаємо:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0,529 n^2 \text{ \AA},$$

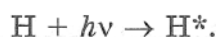
тобто радіус першої "борівської" орбіти дорівнює $0,529 \text{ \AA}$, другої- $2,116 \text{ \AA}$ тощо. Радіуси стаціонарних орбіт співвідносяться між собою як квадрати цілих чисел:

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots r_n = 1 : 4 : 9 : \dots n^2.$$

Бор вдруге постулював:

◆*Електрон може переходити з однієї стаціонарної орбіти на іншу, випромінюючи або поглинаючи при цьому квант електромагнітного випромінювання, енергія якого дорівнює різниці енергій між рівнями стаціонарних орбіт у кінцевому і вихідному станах.*

Коли атом поглинає порцію енергії, він переходить із нормального стану у збуджений. На прикладі атома Гідрогену процес збудження записують так:



Збуджений атом (H^*), який поглинув порцію енергії, прагне її позбутися (здебільшого, час перебування атома у збудженому стані становить $\sim 10^{-8}$ с) і, переходячи в нормальний стан, випромінює такий самий квант енергії:



Бор міркував так, оскільки електрон в атомі Н може перебувати на одній із стаціонарних орбіт, які розміщені на певній відстані від ядра ($r_1, r_2, r_3, \dots r_n$), то й енергія електрона на різних орбітах буде різною ($E_1 < E_2 < E_3 < \dots E_n$), а різниця між енергіями двох орбіт буде цілковито визначеною:

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

Отже, атом може поглинати не будь-яку, а точно визначену порцію енергії. Виникає питання: яка саме порція енергії потрібна, щоб перевести електрон з першої "борівської" орбіти на другу, третю, четверту тощо? Повна енергія (E) електрона складається з його кінетичної і потенціальної енергій.

Потенціальна енергія (E_n) електрона, який перебуває на відстані r від ядра, дорівнюватиме:

$$E_n = -\frac{e^2}{r}.$$

Використовуючи рівняння (4.2), запишемо кінетичну енергію (E_k) електрона:

$$E_k = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{e^2}{2r}.$$

Тоді для повної енергії електрона матимемо:

$$E = E_k + E_n = \frac{e^2}{2r} + \left(-\frac{e^2}{r}\right) = -\frac{e^2}{2r}.$$

Підставляючи значення r із рівняння (4.4) в рівняння (4.6), отримаємо вираз для повної енергії електрона на квантовому рівні:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2}$$

Квантове число n можна вважати мірою енергії електрона. Коли електрон перебуває на першій "борівській" орбіті ($n = 1$), найближчій до ядра, атом має максимальну стійкість. У разі ж збільшення n потенціальна енергія електрона зростає, аж доки не стане дорівнювати нулю (при $n \rightarrow \infty$). Уже йшлося про те, що енергія, яку випромінює атом, дорівнює різниці енергій двох визначених квантових станів (рівняння (4.5)). Частота, яка випромінюється при переході з квантового стану E_1 у квантовий стан E_2 , дорівнюватиме

$$\nu = \frac{(E_1 - E_2)}{h}.$$

Якщо в рівняння (4.8) замість енергій E_1 і E_2 підставити значення енергії з (4.7) та замінити частоту на хвильове число $\left(\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}\right)$ матимемо:

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Якщо параметр n_1 дорівнюватиме 2, тоді рівняння (4.9) перетвориться на

рівняння Бальмера. Сталій множник у рівнянні (4.9) $\frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3}$ мав би дорівнювати сталій Рідберга (R_n)- Скориставшись уже відомими значеннями c , h , m_e і e , матимемо $R_n = 109681 \text{ см}^{-1}$, що блискуче узгоджується з

експериментальною величиною $109677,581 \text{ см}^{-1}$. На рис. 4.14 схематично показано, як виникають спектральні серії атомарного Гідрогену за Бором. Якщо електрон перестрибує з 3, 4, 5, ... квантових рівнів на другий квантовий рівень, виникає серія Бальмера. Аналогічна картина простежується для ліній серії Лаймана, для якої квантовий рівень, на який повертаються електрони з вищих квантових рівнів, є 1; для серії Пашена електрони повертаються на третій квантовий рівень. Цікаво, що на час, коли було розроблено модель атома Бора, знали лише про серії Лаймана, Бальмера і Пашена. Серії Бреккетта і Пфунда були передбачені теорією Бора. Останню з п'яти серій (серію Пфунда) відкрито 1924 р.

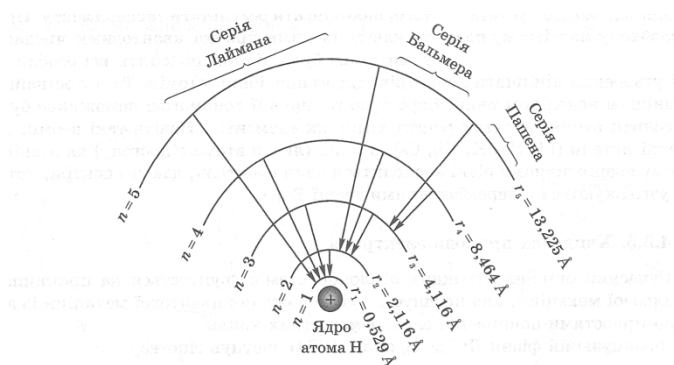


Рис. 4.14. Можливі переходи електрона (в атомі Гідрогену), які визначають смуги у спектрі його випромінювання

Теорія Бора мала значний успіх, оскільки кількісно передбачувала лінійчаті спектри гідрогеноподібних атомів, тобто атомів, які складаються з ядра та одного електрона. Однак ця теорія не могла пояснити *витонченої структури* лінійчатого спектра атома Гідрогену. Під витонченою структурою лінійчатого спектра розуміють сукупність окремих ліній, які розміщуються дуже близько одна від одної і які, на перший погляд, видаються одиничними лініями. Отже, кожному квантовому числу n відповідає не один рівень, а кілька близьких енергетичних рівнів. Виникла потреба введення нових *побічних* квантових чисел, які отримати безпосередньо з теорії Бора було неможливо. Цю проблему до певної міри вдалося розв'язати Зоммерфельду, який припускав можливість існування електронів на *еліптичних* орбітах.

Ефект Зеемана

Теорія Бора також не могла пояснити *ефекту Зеемана*. Зееман виявив, що під дією магнітного поля спектральні лінії розщеплюються. На рис. 4.15 зображено розщеплення кожної з двох дуже близько розміщених ліній (так званого дублета) в натрієвому спектрі на ще дві лінії в слабкому магнітному полі. Для пояснення цього явища виникла потреба введення третього квантового числа (m), названого магнітним квантовим числом. Отже, щоб описати енергію електрона, необхідно було використовувати три квантових числа. (Рис. 4.15). Кожне нове квантове число вводилося для натрієвого дублета того, щоб описати результати експерименту. При слабкому магнітному полі те навіть із цими трьома квантовими числами неможливо було цілком пояснити всі особливості утворення лінійчатих спектрів гідрогенподібних атомів.

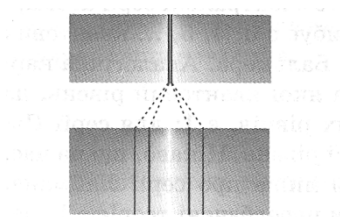


Рис. 4.15. Ефект Зеемана для натрієвого дублета в слабкому магнітному полі

Та все ж найголовнішим недоліком теорії Бора було те, що з її допомогою неможливо було пояснити атомні спектри решти хімічних елементів. Навіть такі атоми, як лужні метали, в яких (як і в атома гідрогену) на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться один електрон, дають спектри, котрі не узгоджуються з передбаченнями теорії Бора.

Хвильова природа електрона

Сучасний опис електронних оболонок атомів ґрунтується на принципах хвильової механіки, яка поєднує в собі положення квантової механіки із

закономірностями поширення електромагнітних хвиль. Французький фізик Луї де Бройль (1924) висунув гіпотезу:

Електрони (як і будь-які інші матеріальні частинки) під час руху виявляють властивості хвилі. Тому їхню поведінку не можна описувати законами класичної механіки. Розмірковуючи над моделлю атома Бора, де Бройль дійшов висновку, що серед явищ природи, де наочно можна було б спостерігати за квантуванням енергії, є коливання струни, закріпленої з обох кінців (рис. 4.16).

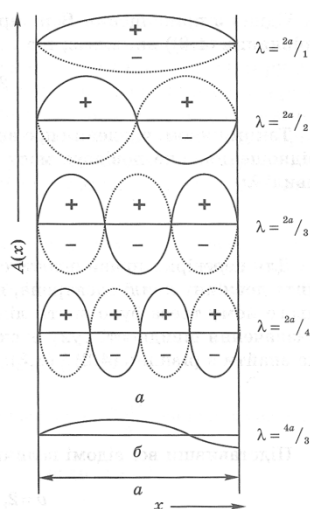


Рис. 4.16. Прийнятні (а) і неприйнятні (б) стоячі хвилі, або типи коливань закріпленої з обох кінців струни

Така струна коливається лише з цілковито визначеними частотами. У результаті виникають стоячі хвилі. Довжини можливих стоячих хвиль (λ) набувають значень

$$\lambda = \frac{2a}{n}, \text{ або } n\lambda = 2a,$$

де a — довжина струни (або відстань між двома точками закріплення струни); n — цілі числа 1, 2, 3, 4 Точка на струні, де амплітуда стоячої хвилі дорівнює нулю, називається *вузлом*, а точка з максимальною амплітудою коливання — *пучністю*. Згодом де Бройль спробував перенести уявлення про стоячі хвилі в теорію будови атома, запропоновану Бором.

Стоячі хвилі на колових орбітах можуть існувати лише за умови, що довжина кола орбіти дорівнюватиме цілому числу довжин хвиль (рис. 4.17), тобто

$$n\lambda = 2\pi r,$$

де r - радіус "борівської" орбіти.

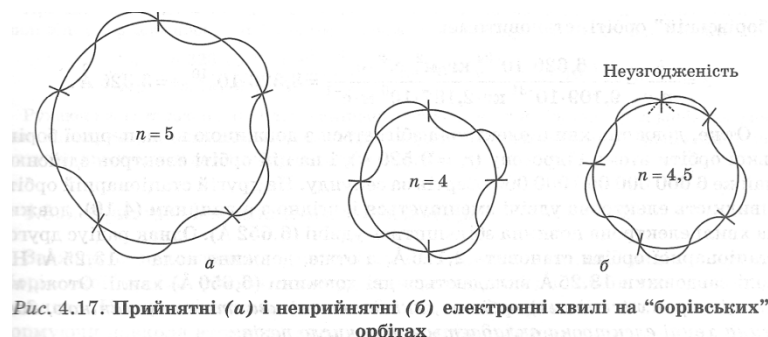


Рис. 4.17. Прийнятні (а) і неприйнятні (б) електронні хвилі на "борівських" орбітах

Однак з припущення Бора про квантування кутового моменту електрона (рівняння (4.3)) випливає, що

$$2\pi r = n \left(\frac{h}{m_e v} \right).$$

Таким чином, уявлення про виникнення стоячих хвиль на орбітах дає співвідношення, яке пов'язує масу електрона m_e , його швидкість V і довжину

хвилі
$$\lambda = \frac{h}{m_e v}.$$

Для перевірки правильності своїх припущень де Бройль спробував обчислити довжину хвилі електрона, який перебуває на "борівських" орбітах. Для цього йому треба було знати лінійну швидкість руху електрона. Вираз для визначення швидкості руху електрона на будь-якому квантовому рівні можна знайти з рівнянь (4.2) і (4.3):

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

Підставивши всі відомі величини в це рівняння, отримаємо:

$$v = 2,187 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{n} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Отже, на першій "борівській" орбіті електрон рухається майже у 137 разів повільніше, ніж світло у вакуумі. Швидкості електрона на різних

Виразимо енергію 40 000 еВ у джоулях:

$$E = 40000 \text{ еВ} \cdot \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{1 \text{ еВ}} = 6,409 \cdot 10^{-15} \text{ Дж.}$$

Оскільки кінетична енергія електронів визначається як $E = \frac{m_e v^2}{2}$, то їхня швидкість дорівнюватиме

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 6,409 \cdot 10^{-15} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}}{9,110 \cdot 10^{-31} \text{ кг}}} = 1,186 \cdot 10^{-15} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Тепер скористаємося співвідношенням де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{с}}{9,110 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 1,186 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}} = 0,06133 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,06133 \text{ \AA}.$$

Приклад 4.6. Футбольний м'яч масою 1000 г летить зі швидкістю $10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Обчисліть довжину хвилі м'яча.

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{с}}{1 \text{ кг} \cdot 10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}} = 6,626 \cdot 10^{-38} \text{ м} = 6,626 \cdot 10^{-23} \text{ \AA}.$$

Приклад 4.7. З якою швидкістю має рухатися камінець масою 200 г, щоб довжина його хвилі збіглася з довжиною хвилі електронів, прискорених напругою 40 000 В ($\lambda = 0,0613 \text{ \AA}$)?

$$v = \frac{h}{m_e \lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{с}}{0,2 \text{ кг} \cdot 0,0613 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 0,54 \cdot 10^{-21} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA} \cdot \text{рік}^{-1}.$$

Рухаючись із такою швидкістю, камінець зможе подолати відстань, яка дорівнює довжині одинарного зв'язку між атомами карбону ($1,54 \text{ \AA}$), майже за 10 000 років. Тому ми нехтуємо хвильовими властивостями макрооб'єктів.

Принцип невизначеності Гейзенберга

Зважаючи на величезну швидкість електрона та малий радіус першої "борівської" орбіти, уявити собі рух електрона-хвилі по певній траєкторії неможливо. Насправді ж замкнута стояча хвиля-електрон охоплює цілий атом, формуючи довкола атомного ядра таку своєрідну "електронну хмару". Тому у встановленні місцеперебування електрона завжди існує певна невизначеність. Двоєка природа електрона, який має властивості і частинки, і хвилі (хвильово-корпускулярний дуалізм), не дає змоги описувати рух

електрона по певній траєкторії. Цю траєкторію радше можна розглядати як щось невизначене, "розмите" в певному об'ємі, у межах якого і перебуває електрон. Що точніше ми будемо прагнути визначити місцезнаходження електрона на траєкторії (його координати x , y і z), то менше ми будемо знати про його швидкість Δv або імпульс ($p = mv$), і навпаки. Отже:

Будь-якої миті неможливо водночас визначити і місцезнаходження у просторі, і швидкість (імпульс) електрона з абсолютною точністю. У цьому і полягає принцип невизначеності, який встановив Вернер Гейзенберг (1927). Таким чином, добуток невизначеності місцезнаходження (Δx) та невизначеності швидкості (Δv) (або імпульсу (Δp)) електрона не може бути меншим за певну величину:

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m_e} \text{ або } \Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}.$$

Розглянемо це детальніше. Для вимірювання положення мікрооб'єкта потрібно подіяти на об'єкт одним фотоном і простежити за відбитим фотоном (рис. 4.18). Чіткість зображення об'єкта залежить від того, наскільки короткою буде довжина хвилі світла: чим коротша довжина хвилі, тим точнішим буде зображення об'єкта. Натомість, щоб імпульс частинки не змінювався, потрібно використовувати фотони з низькою енергією. Однак довжина хвилі фотона з низькою енергією є настільки великою, що положення частинки стає невизначеним. Навпаки, якщо ми спробуємо точніше визначити положення частинки, використовуючи для цього короткохвильовий фотон з великою енергією, то він відштовхуватиме частинку, роблячи невизначеним його імпульс. Як бачимо, точно можна визначити або імпульс частинки, або її координати, однак добуток похибок (невизначеностей) цих величин буде обмежений співвідношенням (4.11).

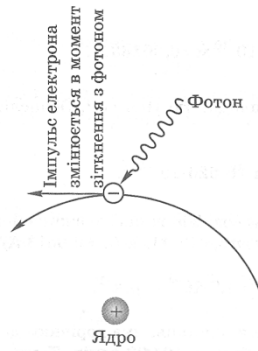


Рис. 4.18. Спосіб визначення положення електрона в атомі з допомогою фотонів великої енергії (X- або γ -променів)

Хвильове рівняння Шредінгера

Австрійський фізик Ервін Шредінгер (1926) запропонував описувати поведінку мікрочастинок за допомогою виведеного ним хвильового рівняння, яке є математичним виразом основного закону їхнього руху. В основу рівняння Шредінгера покладено рівняння стоячої електромагнітної хвилі:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A = 0,$$

де A — амплітуда і λ — довжина хвилі.

Оскільки місцеперебування електрона в просторі невизначене, його рух описується за допомогою хвильової функції, яка є функцією просторових координат (у декартовій системі) — x , y , z . Фізичний зміст полягає в тому, що її квадрат (ψ^2) пропорційний вірогідності знаходження електрона в елементарному об'ємі простору (dv) з координатами x , y і z . Замінивши в рівнянні електромагнітної хвилі амплітуду коливання A на хвильову функцію

(за принципом невизначеності Гейзенберга) і підставивши $\frac{h}{m_e v}$ замість λ (за рівнянням де Бройля), матимемо:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 m_e^2 v^2}{h^2} \psi = 0.$$

Якщо в цьому рівнянні врахувати повну енергію частинки (E), яка складається з кінетичної ($E_k = \frac{mv^2}{2}$) і потенціальної (E_n) енергій, тобто $\frac{mv^2}{2} = E - U$, отримаємо рівняння Шредінгера:

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

Це диференціальне рівняння в частинних похідних, розв'язати яке на практиці дуже складно. Однак після розв'язання рівняння Шредінгера ми матимемо значення електронної густини в кожній точці x , y , z простору навколо ядра. При цьому в деяких ділянках простору функція буде додатною, а в інших від'ємною (як амплітуда хвилі). Оскільки вірогідність перебування електрона в просторі не може бути від'ємною величиною, а може лише змінюватися від 0 до 1, то цю вірогідність характеризують квадратом функції. Неважко збагнути, що функція має бути однозначною, скінченною і неперервною в усьому просторі. Однак точне розв'язання рівняння Шредінгера можливе тільки у випадку найпростішої одноелектронної системи, якою є атом Гідрогену. У процесі розв'язування рівняння Шредінгера спочатку переводять систему координат з декартової в полярну, а потім розділяють рівняння на три окремі функції — *радіальну*, *азимутальну* і *кутову*. Розв'язання радіальної частини рівняння описує зміну хвильової функції ψ з відстанню від центра атома. Азимутальна частина рівняння Шредінгера дасть змогу описувати зміну ψ в широтному напрямі "з півночі на південь", так само, як описують положення точки на поверхні земної кулі. Нарешті, кутова частина дає третю функцію, яка показує, як змінюється хвильова функція в меридіанному напрямку (від "сходу до заходу") навколо атома. Повна хвильова функція — це добуток усіх трьох окремих функцій. Отже, результатом розв'язання рівняння Шредінгера в полярних координатах буде хвильова функція загального вигляду:

$$\psi = N[R(r)][\Theta(\theta)] \Phi(\varphi).$$

У цьому виразі N (стала нормування) задається стовідсотковою вірогідністю знаходження електрона будь-де у просторі — радіальна складова хвильової функції, піднісши яку до квадрата, отримаємо вірогідність знаходження електрона на відстані z у радіальному напрямку від ядра.

або $\psi\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$ кутова складова хвильової функції — визначає форму поверхонь, що окреслюють простір, у якому вірогідність знаходження електрона становить щонайменше 90 %. Об'ємні фігури — "електронні хмари", які вимальовуються у процесі обчислення ψ , називають *атомними орбіталями*.

Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях

Виникає питання, як у нейтральному атомі будуть розміщуватися електрони, кількість яких, як відомо, визначається зарядом атомного ядра. Повна енергія (E) електрона — це його основна характеристика, яка враховується хвильовим рівнянням, і її величина визначає вірогідність знаходження електрона на тій чи іншій АО. Залежно від енергії, електрони в атомі посідають АО на певних енергетичних рівнях (K, L, M, N тощо). Рівні енергії електрона не можуть бути довільними, оскільки вони повинні бути кратними кванту енергії. Найближчий до ядра рівень має найнижчу енергію, наступні — щораз вищу. *Принцип мінімуму енергії*. У незбудженому атомі електрони характеризуються мінімальною енергією і, отже, перебувають на тих АО, які розміщені "ближче" до ядра. У багатоелектронних системах електронні оболонки формуються з дотриманням *принципу мінімуму енергії*, який стверджує:

Електрони, перш за все, заповнюють вакантні орбіталі з найменшим значенням енергії. Інакше кажучи, електрон найперше посяде ту АО,

розміщення на якій дасть йому змогу більше часу перебувати біля ядра. Однак більшості атомів притаманна така послідовність розміщення АО за рівнями енергій:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx \\ \approx 4f < 6p < 7s \text{ тощо.}$$

Графічно співвідношення між енергетичними рівнями і підрівнями в багатоелектронних атомах, а також атомі гідрогену, який перебуває в зовнішньому електричному чи магнітному полі, показано на рис. 4.27, а; для порівняння, на рис. 4.27, б показано розподіл енергетичних рівнів, властивий вільному атому Гідрогену.

Правила Клечковського. Послідовність розміщення АО на енергетичних рівнях і підрівнях, яку показано на рис. 4.27, а, можна визначати за допомогою правил В. Клечковського (1951):

1. При зростанні заряду ядра послідовність заповнення електронами рівнів і підрівнів відбувається, починаючи від орбіталей з меншим значенням суми $(n+l)$ до орбіталей з більшим значенням цієї суми.
2. При однакових значеннях суми $(n+l)$ найперше відбувається заповнення орбіталей з меншим значенням n

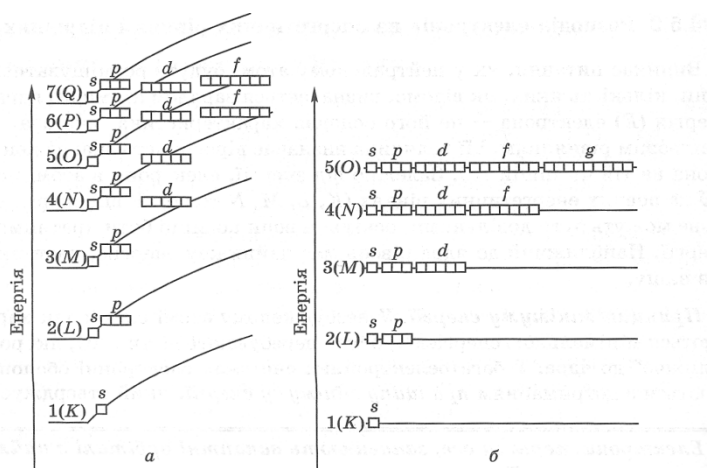


Рис. 4.27. Приблизні рівні енергій АО нейтральних багатоелектронних атомів (а) і нейтрального атома Гідрогену у вільному стані (б)

У багатоелектронних атомах сильне притягання електронів до ядра з високим зарядом стрімко понижує рівні енергії АО. Це добре видно на рис. 4.28. на якому зображено рівні енергії атома Гідрогену в зовнішньому

електричному полі і атома Купруму (масштаб щодо розміщення рівнів уздовж осі енергії не збережено, оскільки енергія притягання електрона до ядра атома майже в 1000 разів перевищує енергію притягання електрона до ядра атома Н). Більше того, в багатоелектронних атомах взаємний вплив електронів один на одного дещо змінює форми АО і порядок розміщення електронів на енергетичних рівнях. У випадку з атомом Купруму (рис. 4.28) це проявляється на "провалі" одного електрона з 4s-орбіталі на 3d-орбіталь. Тобто в атомі Купруму 4s-електрон зв'язаний з ядром слабше, ніж 3d-електрони. Натомість у збудженому атомі Гідрогену електрон, перейшовши на 4s-орбіталь, буде зв'язаний з ядром міцніше, ніж у випадку його перебування на 3d-орбіталі. Та все ж, попри особливі винятки, порядок заселення АО електронами в багатоелектронних атомах з зарядом ядра, в цілому, збігається з послідовністю розміщення АО на енергетичних рівнях і підрівнях (див. рис. 4.27). На рис. 4.29 показано залежність енергії АО від заряду ядра багатоелектронного атома. Для прикладу, розглянемо розподіл електронів за енергетичними рівнями і підрівнями в атомах С і Мп. В атомі Карбону ($z = 6$) перших два електрони посідають s-орбіталь першого рівня ($n = 1, l = 0$), наступні два — s-орбіталь 2рівня ($n = 2, l = 0$) і решта електронів — p-орбіталь цього ж 2рівня ($n = 2, l = 1$).

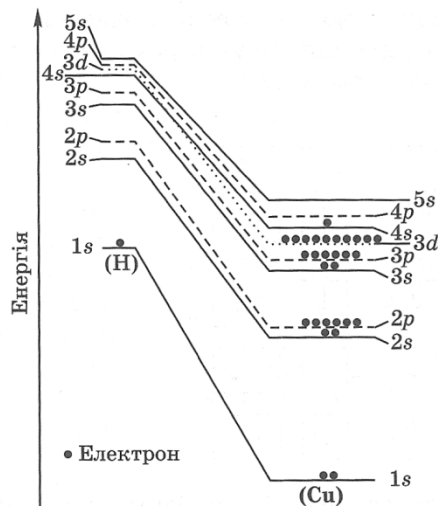


Рис. 4.28. Взаємне розміщення енергетичних рівнів атома Гідрогену в зовнішньому електричному полі і атома, і Купруму

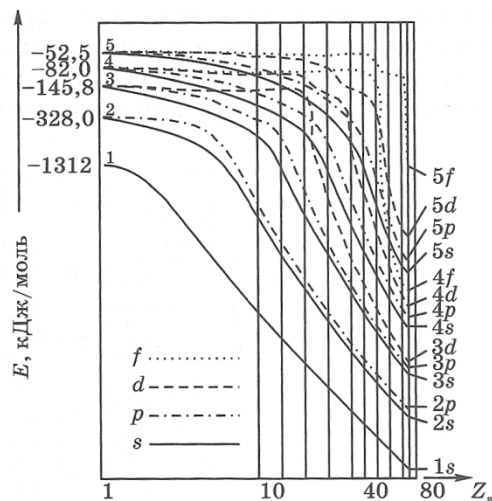


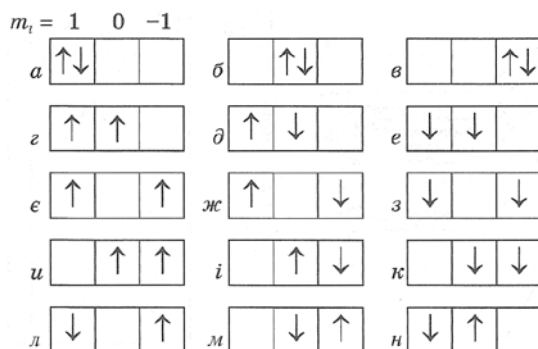
Рис. 4.29. Залежність енергії АО від заряду ядра (Z_n) багатеелектронного атома (за одиницю енергії беруть енергію, якою характеризується електрон в атомі Гідрогену в нормальному стані (13,6 eV))

Тобто будову електронних оболонок атома Карбону можна описати електронною формулою $1s^2 2s^2 2p^2$. В атомі Мангану ($z = 25$) перший і другий рівні повністю заселені електронами; на третьому рівні цілком заселені лише s - та p -орбіталі, після яких наступними заповнюються s -орбіталі ($n = 4, l = 0$) четвертого рівня. Решта п'ять електронів посідають d -орбіталі 3рівня ($n = 3, l = 2$),

Спінова мультиплетність

Для пояснення хімічних властивостей та спектральних характеристик атомів необхідно знати, як розміщуються електрони в межах одного підрівня, якщо цей підрівень складається з кількох рівноцінних АО. Якщо підрівень цілком заселений, це означає, що на кожній АО розміщується по 2 електрони (принцип Паулі). Якщо заселення підрівня не завершено, то, очевидно, існує кілька варіантів розміщення електронів на АО. У випадку атома Карбону йдеться про два електрони, які треба розмістити на трьох p -орбіталях рівня; у випадку атома Mn — п'ять електронів, які треба розмістити на п'ятьох d -орбіталях (для яких максимальна ємність — 10 електронів). Не допускаючи можливості розміщення двох електронів з однаковими спіновими числами

(m_s) на одній орбіталі (принцип Паулі), розглянемо варіанти розміщення двох електронів на трьох p-орбіталях:



Аби відповісти на запитання, якому саме варіантові (для багатоелектронного атома, який складається із E електронів) варто надати перевагу, треба знайти значення сумарного магнітного квантового числа M як суму усіх m_l кожного електрона:

$$M_L = m_{l(1)} + m_{l(2)} + \dots + m_{l(z)}$$

Так само обчислюють можливі значення сумарного спінового числа (M)

$$M_S = m_{s(1)} + m_{s(2)} + \dots + m_{s(z)}$$

При цьому внесок електронів від цілковито заповнених підрівнів (для атома Mn — $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ і $4s^2$) у випадку атома Mn — для п'яти 3d-електронів. Обчислення значень сумарних квантових чисел здійснюють окремо для різних варіантів розміщення електронів, наприклад, для варіанта a :

$$M_L = m_{l(1)} + m_{l(2)} = (+1) + (+1) = +2; M_S = m_{s(1)} + m_{s(2)} = (+1/2) + (-1/2) = 0.$$

Для зручності результати обчислень значень для кожного з варіантів зведено в табл. 4.2, з якої видно, що для атома Карбону M_s набуває значення від +2 до -2 (варіанти a і v), а M_L — від +1 до -1 (варіанти $z, e, \epsilon, з, u, к$):

Таблиця 4.2. Значення M_L і M_S для кожного з варіантів розміщення двох електронів на p-орбіталях

M_s	M_L				
	+2	+1	0	-1	-2
+1	—	z	e	u	—
0	a	$d, н$	$b, ж, л$	$i, м$	v
-1	—	e	$з$	$к$	—

Правило Гунда. Порядок заселення електронами атомних орбіталей з однаковим значенням l регламентується *правилом Гунда* (1927):

У межах одного незавершеного підрівня електрони розміщуються по одному на вільних АО, орієнтуючи свої спіни паралельно, тобто M за абсолютною величиною має мати максимальне значення.

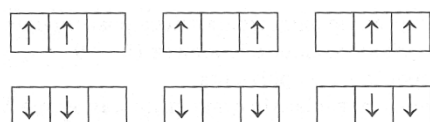
Цю умову для атома С задовольняють шість станів: У разі однакових значень M_s із кількох варіантів обирають той стан, який характеризується найбільшим значенням M_l . Отже, можливе розміщення електронів на р-орбіталях атома Карбону показано чотирма рівноцінними варіантами. Так само, як азимутальне квантове число l електрона пов'язане з m_l , а спін s — з m_s , M_L багатоелектронної системи залежить від сумарного орбітального моменту L , а M_s — від сумарного спінового моменту S , тобто

$$M_L = L, 0, -L \text{ і } M_s = S, 0, -S.$$

Для варіантів a і b M_L може набувати значення $+2$ і -2 при $L = 2$, а $M_s = 0$, при $S = 0$. Для варіантів g , e , u , k $L = 1$ і $S = 1$ тощо. Значеннями L і S характеризують можливі електронні стани атома, які записують у вигляді ^{2S+1}L термів атома. Терм атома Карбону для різних варіантів можна записати як 1D , 3P тощо. Зазвичай замість цифрових значень $L = 0, 1, 2, 3, 4...$ записують відповідні великі літери $S, P, D, F...$ (так само, як і для позначень атомних орбіталей $s, p, d, ...$). Тому для атома Карбону терми будуть мати вигляд 1D , 3P тощо. Індекс ліворуч угорі в термі атома вказує на кількість можливих станів орієнтації спінів електронів, і цю кількість часто називають *спіною мультиплетністю*. Якщо мультиплетність дорівнює 1, то це відповідатиме $M_s = 0$ (бо $2 \cdot 0 + 1 = 1$), тобто у цьому випадку можливий лише один спосіб орієнтації двох електронів на одній АО, а саме:

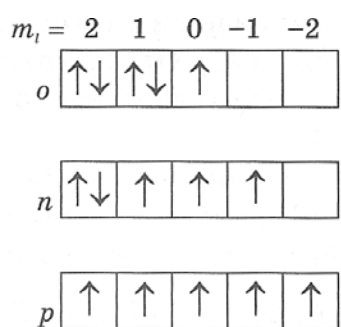


Якщо мультиплетність дорівнює 3, то $M_s = 1$ (бо $2 \cdot 1 + 1 = 3$), орієнтація електронів на різних атомних орбіталях урізноманітнюється, а саме:



В основному стані електрони мусять мати максимальну кількість можливих орієнтацій спінів, тобто найбільшу спінову мультиплетність. У такому разі правило Гунда набуває нового формулювання: *в основному стані атом має терм з максимальною мультиплетністю спіна. Якщо мультиплетність однакова, то з двох станів найстійкішим буде той, який описується найбільшим значенням L .*

Отже, терм атома Карбону в основному стані — 3P ; це відповідає розміщенню електронів, зображеному варіантами *г*, *к*, *е* і *и*. Для атома Mn кількість варіантів розміщення п'яти електронів на п'яти (d-орбіталях Зрівня збільшується до 68). Однак, враховуючи рівноцінність деяких варіантів, для обчислювання M_S і M_L можна обмежитися лише трьома основними:

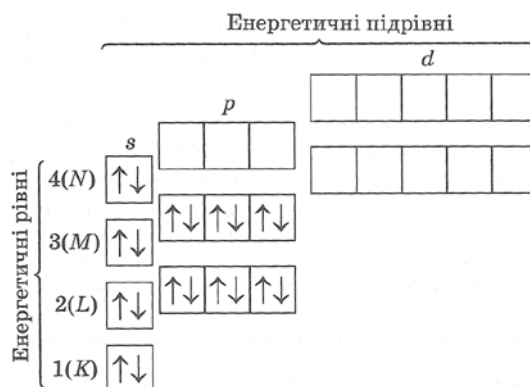


Для варіанта *o* $M_L = 2 + 2 + 1 + 1 + 0 = 6$ і $M_S = +\frac{1}{2}$ (терм 2I), для варіанта *n* $M_L = 2 + 2 + 1 + 0 - 1 = 4$ і $M_S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2}$ (терм 4G) і для варіанта *p* $M_L = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 0$ і $M_S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{5}{2}$ (терм 6S).

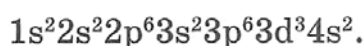
Згідно з правилом Гунда, розміщення електронів на орбіталях атома Mn в основному стані відповідає варіанту *p*. Стани атома, які відповідають термам 4S і 2T , менш стійкі і можуть з'являтися лише у разі збудження атома. Щоб оцінити кількість дозволених правилом Гунда варіантів розміщення електронів, треба побудувати основні варіанти розміщення електронів (як це зроблено для атома Mn) і для цих варіантів обчислити можливі терми атома.

Електронна будова атомів і періодична система елементів Д. І. Менделєєва

Якщо відомий заряд ядра і послідовність заселення електронами АО, можна графічно подати електронну структуру будь-якого елемента. Наприклад, для Ванадію графічна електронна структура буде такою:



Електронну структуру атома можна подавати у вигляді електронної формули. Для Ванадію електронна формула записується так:



Оскільки електронна оболонка атома Ванадію ($Z_V = 23$) зберігає розміщення електронів, притаманне шляхетному газу Аргону ($Z_{Ar} = 18$), який передусе Ванадію — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, то електронну формулу можна записувати у скороченому вигляді, для чого початкові електрони замінюють символом відповідного шляхетного газу. Для Ванадію матимемо:



Тепер розглянемо, яке саме місце посідатиме хімічний елемент у періодичній системі елементів залежно від того, якою електронною структурою характеризуються його атоми.

У 1869 р. видатний російський хімік Дмитро Іванович Менделєєв відкрив один з основних законів природи — *періодичний закон*, який у сучасному формулюванні звучить так:

Властивості хімічних елементів, так само, як і їхніх сполук, перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер їхніх атомів.

Періодичний закон — це основа сучасної хімії. Графічним виразником періодичного закону є періодична система елементів Менделєєва. Хімічні елементи в періодичній системі розміщуються суворо за порядком зростання зарядів ядер їхніх атомів. Оскільки заряд ядра визначає кількість електронів, то атоми кожного наступного елемента мають на один електрон більше, ніж атоми попереднього елемента. Сучасна періодична система містить 111 хімічних елементів, кожний із яких посідає в ній своє точно визначене місце — клітину в таблиці. У кожній клітині подано основну інформацію про елемент — назва елемента і (або) символ елемента, протонне число й усереднена відносна атомна маса елемента, а також може міститися інформація про електронну структуру валентного рівня. Найголовніші структурні одиниці періодичної системи елементів — *періоди* і *групи*.

Період — це горизонтальний ряд елементів, у якому вони розміщені за зростанням протонного числа і який розпочинається з лужного металу (або Гідрогену) та закінчується шляхетним (або інертним) газом.

Група — це вертикальний ряд подібних елементів, що належать до різних періодів.

Перші три періоди — "малі" — містять, відповідно, 2, 8 і 8 елементів, які Менделєєв назвав "типовими", бо вони формують головні підгрупи, і їхні властивості є типовими для елементів, які розміщуються під ними. Решта періодів (з 4 по 7), які містять 18, 18, 32 і 25 (сьомий період, який на сьогодні обмежується 111-м елементом, завершиться тоді, коли будуть синтезовані ядра 118-го елемента), називаються "великими". Великі періоди можна записувати у 2 ряди (парний і непарний), або в один довгий ряд. Отже, можливі два основні варіанти періодичної системи елементів — короткоперіодний (запропонований самим Менделєєвим) і довгоперіодний (сучасний). Короткоперіодний варіант складається з 11-ти рядів, причому кожний непарний ряд (за винятком 1-го) складається з 8-ми елементів (11-й ряд незавершений). Перші два елементи парних рядів великих періодів і всі

елементи (за винятком перших двох) непарних рядів цих самих періодів утворюють головні підгрупи. У періодичній системі 8 елементів кожного періоду утворюють вісім головних підгруп, а решта 10 елементів кожного великого періоду — 8 побічних підгруп, причому 9-й і 10-й елементи об'єднують з 8-м, через що восьма побічна підгрупа формується з триад елементів. Головні і побічні підгрупи короткоперіодної форми системи елементів відповідають групам А і Б довгоперіодної форми. Спробуймо це з'ясувати. Атом Гідротену містить один електрон, який розміщується на 1-му рівні. Рівень К, який містить лише одну орбіталь, насичується двома електронами — $1s^2$, які є присутніми в атомі Гелію, електронна формула записується як (He). Ці два елементи H і He утворюють перший період. У разі збільшення заряду ядра на одиницю 3-й електрон потрапляє на 2-й рівень 2s-підрівень і, починаючи з третього елемента — Літію, — формується 2-й період. Подальше зростання заряду ядра зумовлює заповнення 2p-підрівня 2-го рівня, який вміщує 6 електронів. Насичення вісьмома електронами (електронний октет) 2-го рівня відповідає появі останнього в періоді елемента — пасивного, з погляду хімії, інертного газу Неону Ne. Одинадцятий електрон посідає місце на 3-му рівні і, починаючи від одинадцятого елемента — Натрію, — вже формується 3-й період. Третій період складається з восьми елементів, і тому наступний (19-й) електрон потрапляє на 4-й рівень. Рівень енергії, який відповідає p-орбіталі зовнішнього рівня, нижчий за рівень енергії, який відповідає орбіталям попереднього рівня (див. рис. 4.27). В атомів перших двох елементів 4-го періоду (K і Ca) зовнішні електрони посідають s-орбіталь 4-го рівня.

Елементи, в атомах яких електрони заселяють зовнішні s- або p-орбіталі, називаються s- і p-елементами, і з цих елементів формуються головні підгрупи (або групи А довгоперіодного варіанта) системи елементів. Наступні 10 елементів 4-го періоду (від Скандію до Цинку) з'являються тоді,

коли десять електронів по черзі заселять п'ять орбіталей попереднього 3-го рівня: (A_g).

Елементи, в атомах яких електрони заселяють передзовнішні d-орбіталі, називаються d-елементами, і з цих елементів формуються побічні підгрупи (або групи B довгоперіодного варіанта) системи елементів. Після Цинку в атомів елементів 4-го періоду продовжується заселення шістьма електронами трьох p-орбіталей 4-го рівня, починаючи від Галію і завершуючи Криптоном. Отже, 4-й період складається з 18-ти елементів. Максимальна кількість електронів на p-орбіталах пояснює, чому у кожному періоді (окрім 1-го) міститься по 8 елементів у головних підгрупах, а у великих періодах — ще й по 10 елементів у побічних підгрупах. З тієї ж причини, що й у Калію, у Рубідію ($z_{Rb} = 37$) — першого елемента 5-го періоду — останній електрон розміщується на 5-му рівні. Далі відбувається насичення s-орбіталі в атома Стронцію (38): $(Kr)5s^2$, після чого заповнюються електронні оболонки наступних десяти (d-елементів: від Ітрію до Кадмію). Починаючи з Індію ($z_{In} = 49$), електрони заселяють три p-орбіталі 5-го рівня. П'ятий період завершується шостим після Індію p-елементом — шляхетним газом Ксеноном — $(Kr)5s^2 4d^{10} 5p^6$ — і, отже, вміщує 18 елементів. Шостий період уміщує в собі 32 елементи завдяки можливості заселення чотирнадцятьма електронами семи орбіталей 4-го рівня відразу після насичення двома електронами s-орбіталі 6-го рівня. При цьому утворюються електронні оболонки атомів перших двох елементів 6-го періоду: Цезію і Барію — $(Xe)6s^{1+2}$. Оскільки рівні енергій орбіталей 5-го рівня і орбіталей 4-го рівня дуже близькі, в атомів елемента, що стоїть відразу за Барієм, — Лантану ($z_{La} = 57$) — останній у відліку електрон розміщується на орбіталі 5-го рівня: (Xe), але в наступних після Лантану чотирнадцяти елементів (окрім 7-го — Гадолінію і 14-го — Лютецію), цей 57-й електрон, як і наступні за ним, посідають орбіталі 4-го рівня. Приблизно така ж картина спостерігається в елементів 7-го періоду, які йдуть відразу

після Актинію ($Z_{Ac} = 89$). Отже, електрони семи орбіталей 4f- і 5f-підрівнів відповідають 14-ти елементам 6-го і 7-го періодів.

Елементи, в атомах яких електрони заселяють f- орбіталі останніми, формують або родину лантаноїдів (6-й період) або родину актиноїдів (7-й період).

Назва "лантаноїд" (або "актиноїд") означає "схожий з Лантаном (або з Актинієм)" і підкреслює схожість цих елементів з Лантаном (або Актинієм). І справді, відмінності у структурі електронних оболонок їхніх атомів (лантаноїдів або актиноїдів) виявляються лише на третьому від периферії рівні, тоді як хімічні властивості елемента зумовлюються електронами, що перебувають лише на зовнішньому і передзовнішньому рівнях його атомів. Тому у короткоперіодному варіанті системи елементів родина елементів розміщується у тій самій побічній (третьій) підгрупі, як і Лантан (або Актиній). При цьому 6-й період формують атоми елементів, починаючи від Гафнію і завершуючи Меркурієм — $(Xe)6s^2 4f^{14} 5d^{2+10}$. Далі здійснюється забудова трьох p-орбіталей 6-го рівня у шести наступних p-елементів, і 6-й період завершується шляхетним газом Радон — $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Оганесян Е.Т. «Неорганічна хімія», 1984.
2. Глінка М.Л. «Загальна хімія», 1982.
3. Сухомлінов А.К. «Практикум із неорганічної хімії», 1983.
4. Льовітін Є.Я., Брізіцька А.М., Ключова Р.Г. «Загальна та неорганічна хімія»- Х.: Прапор, Видавництво НФАУ, 2000.
5. Ріпан Р., Четяну І. «Неорганічна хімія» - М.: Мир, 1971.
6. Ахметов Н.С. «Неорганічна хімія», 1975.
7. Хомченко Г.П. «Хімія для тих, що вступають до Вузів», 1991.
8. Глінка М.Л. «Завдання і вправи з загальної хімії», 1987.

9. Васильєва Я.Б. «Лабораторні роботи із загальної і неорганічної хімії», 1986.
10. Хомченко Г.П. «Завдання з хімії», 1991.
11. «Загальна і неорганічна хімія з елементами проблемного вивчення», 1990.
12. «Хімія» - посібник для самоконтролю і самопідготовки, 1985.
13. Лідін Р.А., Молочко В.А., Андрєєва Л.Л. «Хімічні властивості неорганічних речовин». М.: Хімія. – 1996.
14. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. Ч.1, 1968; Ч.2, 1971.
15. Голуб А.М. , Скопенко В.В. Основи координаційної хімії, 1977.
16. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія, 1979.
17. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія, 1988; 1998.
18. Василєга-Дерибас М.Д., Фурсенко А.О. Методична розробка. Номенклатура і термінологія в загальній та неорганічній хімії (Історія, теперішній стан, наукові основи і правила), 1991.
19. Манилов К.Р., Тютюнник В.М. Биография атома, 1984.
20. Лазаров Д. Электрон и химические процессы, 1987.
21. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії, 2009.
22. Цветкова Л.Б. Загальна хімія: теорія і задачі, Частина 1, 2007.
23. Середа А.С. Неорганічна хімія, 2008.
24. Бодак О.І., Телегус В.С., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії, 1991.
25. Красовський О.М, Старчак В.Г. Загальна та неорганічна хімія у прикладах і завданнях, 1992.
26. Василєва М. Д. Чудодійні розчини, 1996.
27. Перепелиця О.П. Властивості та екологічний вплив хімічних елементів. Довідник, 1997.
28. Лекційний матеріал.

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Загальні поняття

Хімічний зв'язок — це наслідок ядерноелектронної взаємодії між атомами, яка зумовлює існування хімічних сполук—молекул, йонів, кристалів, радикалів тощо. Перебіг будь-яких хімічних реакцій завжди супроводжується перегрупуванням атомів у речовині. При цьому зв'язки, які існували між атомами до початку реакції зникають, а замість них виникають інші зв'язки. Не існує хімічних реакцій, під час перебігу яких зв'язки між атомами не змінювалися. До відкриття електрона (1898) зрозуміти природу хімічного зв'язку було неможливо, хоча поняттям валентності хіміки користувалися здавна. Поняття про валентність увів Е. Франкланд (1852). Валентність - це властивість атомів заданого елемента утворювати хімічні зв'язки або сполуки певного складу. У ті часи існували навіть певні уявлення про геометрію деяких молекул. Так, Вант Гофф з колегами дійшов висновку, що атоми карбону в багатьох органічних сполуках мають тетраедричну будову. Вернер (1893) створив теорію комплексних сполук, у якій стереохімія комплексних йонів посідала чільне місце. Аби молекула мала певну геометричну форму, між її складовими частинами мають бути зв'язувальні сили. У структурних формулах ці сили (хімічні зв'язки) між атомами зображають однією, двома або трьома рисками, наприклад, Н-Н, О=О тощо. Одна риска вказує на те, що між сусідніми атомами існує один зв'язок, дві—два зв'язки (або подвійний зв'язок), три—потрійний. Однак таке зображення є формальним і в жодному разі не дає цілковитого розуміння природи хімічних зв'язків. Незадовго до відкриття електрона Арреніус, працюючи з розчинами електролітів (1880—1890), зробив припущення про існування вільних йонів. Базуючись на цих припущеннях, він намагався дати пояснення силам, які сполучають атоми. І хоча ці намагання не були продуктивними (оскільки ще не був відкритий електрон), все ж вони дали поштовх розвиткові уявлень про електричний заряд як основу виникнення

хімічного зв'язку. Теорію хімічного зв'язку почали розробляти відразу після відкриття електрона. Так, Льюїс (1916) дав тлумачення валентності. За Льюїсом хімічний зв'язок виникає тоді, коли між двома атомами локалізується пара електронів (поділена електронна пара). Кількість зв'язків, які заданий атом може утворювати з іншими атомами (тобто валентність атома), визначається кількістю неспарених електронів. У 1927 році ця теорія успішно витримала перевірку квантово-хімічними обчисленнями. Хімічні зв'язки можуть виникати як між окремими атомами, так і між складними хімічними частинками—молекулами та йонами. В усіх випадках відповідальними за його утворення є електронні оболонки атомів, які увійшли в контакт після зіткнення хімічних частинок. Унаслідок цього їхні електронні оболонки частково перекриваються. Це необхідна передумова виникнення хімічного зв'язку. При утворенні хімічного зв'язку повна енергія системи (сума кінетичної і потенціальної енергій) знижується порівняно з енергією ізольованих атомів, а електронна густина перерозподіляється між атомами, які взаємодіють. Залежно від характеру розподілу електронної густини в речовині, розрізняють п'ять основних видів хімічного зв'язку: *йонний, ковалентний, металічний, вандерваальсовий і водневий*, до того ж перші три — дуже міцні. Основні характеристики хімічного зв'язку визначаються будовою і властивостями взаємодіючих атомів, передусім електронною структурою валентних орбіталей та розмірами атомів. Електронні оболонки ізольованих атомів не мають чітко окреслених меж, однак їхні радіуси можна характеризувати положенням максимуму електронної густини зовнішнього (валентного) електронного шару. *Теоретично обчислена відстань від ядра до головного максимуму електронної густини зовнішньої орбіталі вважається істинним (орбітальним) радіусом ізольованого атома.* Будь-який атом має одне значення орбітального радіуса в нормальному стані і декілька значень у збуджених станах. У хімічних сполуках доводиться мати справу з радіусами

атомів, сполучених між собою тим чи іншим хімічним зв'язком. Такі радіуси називаються ефективними. *Ефективні (відносні) атомні радіуси обчислюють за експериментальними даними про між'ядерні відстані в молекулах і кристалах.* Половина між'ядерної відстані відповідає ефективному атомному радіусу елемента. Розрізняють *ковалентні і металеві ефективні атомні радіуси.*

Ковалентні радіуси — це половина між'ядерної відстані в молекулах чи кристалах простих речовин. Металеві радіуси становлять половину відстані між центрами ядер у кристалах металів. Для характеристики розмірів катіонів і аніонів у кристалічних сполуках послуговуються поняттям *йонного радіуса.* *Йонні радіуси обчислюють за між'ядерними відстанями в йонних кристалах, припускаючи, що ці відстані дорівнюють сумі радіусів катіонів і аніонів.* Визначення йонних радіусів ґрунтується на експериментальному (рентгенографічному) визначенні розподілу електронної густини між катіоном і аніоном у структурах кристалів. За радіус катіона (або аніона) приймають відрізок на прямій, що сполучає катіон з аніоном, проведений від центра катіона (або аніона) до мінімальної електронної густини. Слабкі взаємодії проявляються між валентно незв'язаними атомами, які перебувають на далеких відстанях. Відстань між валентно незв'язаними атомами характеризують за допомогою вандерваальсових радіусів. *Вандерваальсові радіуси—це половина усередненого значення між'ядерних відстаней між однаковими атомами сусідніх молекул, що дотикаються.*

Йонний зв'язок

З математичного погляду, найпростіше описується йонний зв'язок (електростатична взаємодія). Така взаємодія виникає між катіонами дуже електропозитивного і аніоном дуже електронегативного елементів.

Характеристика взаємодіючих атомів

За уявленнями Косселя (1916), атом, який бере участь в утворенні йонного зв'язку, приєднує або втрачає стільки електронів, скільки потрібно,

щоб його електронна оболонка перетворилася в дуже стійку форму, а саме в таку, яку мають атоми найближчого до нього в періодичній системі інертного або шляхетного газу. В йонних сполуках атоми більш електронегативних елементів (неметалів) довершують свій зовнішній електронний рівень до октету шляхом приєднання електронів від атомів менш електронегативних елементів (металів), у яких унаслідок цього передзовнішній рівень стає зовнішнім. Електронні рівні йонів, які утворилися, можуть мати однакову електронну будову. Наприклад, у калії хлориді йони K^+ та Cl^- мають однакову електронну структуру: $:\ddot{Cl}: + e^- \rightarrow [:\ddot{Cl}:]^-$; $(:\ddot{K}:) \cdot - e^- \rightarrow [:\ddot{K}:]^+$; $:\ddot{Ar}:$

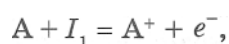
Для більшості йонних сполук зв'язок вважається лише частково йонним; ступінь йонності зв'язку залежить від різниці електронегативностей атомів, які сполучаються. Отже, електронегативність — це вкрай важлива характеристика елемента. *Електронегативність — це здатність зв'язаного атома відтягувати на себе електрони хімічного зв'язку.* Кількісно характеризується потенціалом йонізації атома і його спорідненістю до електрона.

Потенціал йонізації

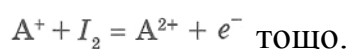
Потенціал йонізації (або енергія йонізації $E_{\text{йон}}$) — це робота, яку потрібно виконати, щоб цілковито відірвати електрон від нейтрального атома чи від позитивно зарядженого йона. Здебільшого виражають в електронвольтах (eВ), — у кДж/моль (або ккал/моль).

$$E_{\text{йон}} = I \cdot 96,487 \text{ (кДж/моль)} \text{ або } E_{\text{йон}} = I \cdot 23,061 \text{ (ккал/моль)}.$$

Відриванню кожного наступного електрона відповідає певний потенціал йонізації:



I_2 — відриванню другого електрона від уже існуючого однозарядного йона:



Кожний наступний потенціал йонізації завжди буде більший від попереднього, оскільки дедалі важче відривати негативно заряджений електрон від щораз більш позитивнішого йона. Наприклад, для атома елемента Al $I_1 = 6$ еВ, $I_2 = 12,5$ еВ і $I_3 = 28,5$ еВ. Для атома Ca $I_1 = 6,1$ еВ, $I_2 = 11,9$ еВ, але $I_3 = 51,2$ еВ, оскільки третій електрон перебуває на іншому, глибшому, рівні, і для його відривання потрібно витратити значно більше енергії. Отже, в атомів *s*- і *p*- елементів участь в утворенні хімічного зв'язку беруть електрони зовнішнього рівня. Значення I для *s*- і *p*- елементів залежить від їхнього становища в періодичній системі: у межах одного періоду, починаючи від першої групи (лужні метали) і аж до восьмої (інертні або шляхетні гази), потенціали йонізації зростають, а в межах однієї групи від 2-го до 7-го періодів—зменшуються:

Періоди	Групи							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2-й	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I_1 , еВ	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56
3-й	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I_1 , еВ	5,14	7,64	5,99	8,15	10,55	10,36	12,97	15,76
4-й	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
I_1 , еВ	4,34	6,13	6,00	7,90	9,81	9,75	11,84	14,00
5-й	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
I_1 , еВ	4,18	5,69	5,79	7,34	8,64	9,01	10,45	12,13
6-й	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
I_1 , еВ	3,89	5,21	6,11	7,42	7,29	8,43	9,5	10,75

Зростання потенціалів йонізації в періоді можна пояснити збільшенням зарядів ядер атомів і посиленням притягання до них електронів, а зменшення потенціалів йонізації в групі—збільшенням розмірів атомів і послабленням притягання зовнішніх електронів ядрами. В атомах елементів енергетичні рівні, які відповідають орбіталям передзовнішнього рівня, є проміжними між *s*- і *p*-орбіталями зовнішнього рівня, тому значення I_2 , I_3 тощо, які їм відповідають, відрізняються між собою приблизно так само, як у *p*-елементів.

Спорідненість до електрона

Спорідненість до електрона (E) вимірюється кількістю енергії, яка вивільняється (+E) або поглинається (-E) під час приєднання електрона до нейтрального атома або до негативно зарядженого йона.

$$A + e^- = A^- \pm E_{\text{спор}};$$

$$A^- + e^- = A^{2-} \pm E_{\text{спор}}.$$

Так само, як і потенціал йонізації, величину E виражають у еВ або в кДж/моль (ккал/моль). Якщо в атомі не вистачає одного або двох електронів для насичення зовнішнього рівня до електронного октету, то його спорідненість до електрона здебільшого є великою, і, навпаки, за наявності на зовнішньому рівні атома одного або двох електронів, $E_{\text{спор}}$ є вкрай малою. Загалом залежність величини $E_{\text{спор}}$ елемента від положення в періодичній системі значно складніша, ніж для потенціалів йонізації. Це добре видно з наведених значень E для елементів 2-го і 3-го періодів:

2-й період	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E_{\text{спор}}, \text{eВ}$	0,54	-0,6	0,2	1,25	0,0	2,2	3,63	-0,25
3-й період	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$E_{\text{спор}}, \text{eВ}$	0,74	-0,3	0,6	1,8	0,8	2,4	3,78	-0,2

Електронегативність

За Міллікеном, електронегативність елемента знаходять як півсуму першого потенціалу йонізації і спорідненості до електрона:

$$\chi = \frac{I_1 + E_{\text{спор}}}{2}.$$

Обчислена величина для атомів Хлору становить 9,45 еВ, а для атомів Натрію—2,94 еВ, тобто електронегативність Cl вища за електронегативність Na більш ніж утричі. Отже, у разі виникнення хімічного зв'язку між атомами вищевказаних елементів цей зв'язок мав би бути значною мірою йонним. Спосіб визначення електронегативності елементів за Міллікеном можна застосувати для відносно невеликої кількості елементів, для яких відомі значення спорідненості до електрона. Зручніше користуватися відносною шкалою електронегативностей елементів, яку уклав Полінг. За одиницю електронегативності взято електронегативність Літію.

Таблиця 5.1. Відносні величини електронегативностей елементів (без урахування f-елементів)

H												B	C	N	O	F													
2,1												2,0	2,5	3,0	3,5	4,0													
Li	Be										Al	Si	P	S	Cl														
1,0	1,5										1,5	1,8	2,1	2,5	3,0														
Na	Mg												K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,9	1,2												0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I													
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5													
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At													
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2													
Fr	Ra	Ac																											
0,7	0,9	1,1																											

Завжди варто пам'ятати, що наведені в табл. 5.1 величини є умовними, оскільки значення для кожного елемента може дещо змінюватися залежно від виду хімічної сполуки. Збільшення електронегативності характеризує посилення неметалевих властивостей елемента. Для металів це значення не перевищує 1,8—1,9; лише для 6-ти металів родини платини = 2,2, що зрештою і зумовлює стійкість цієї родини елементів до дії окисників. У групах періодичної системи при переході від одного періоду до наступного має місце кореляція між збільшенням кількості електронних рівнів у атомів елементів і посиленням їхніх металевих властивостей. Так, у межах групи при переході від елемента до елемента згори донизу електронегативність елементів знижується.

Ефективний заряд

Отже, мірою йонності хімічного зв'язку є різниця електронегативностей (A_x) елементів, між атомами яких власне й виникає хімічний зв'язок. Чим більшою буде A_x , тим більшою мірою хімічний зв'язок буде йонним. Тобто зі збільшенням A_x зростає *ефективний заряд* на атомах. *Ефективний заряд атомів (зарядове число)* — це реальний заряд на атомах у сполуці, виражений в одиницях заряду електрона. По суті, ефективний заряд — це різниця між кількістю електронів, що оточують заданий атом у сполуці, і кількістю електронів у вільному атомі. На рис. 5.1 показано залежність між

ефективними зарядами атомів у сполуках і різницею електронегативностей елементів. Якщо абсолютне значення у частках від заряду електрона перевищуватиме 0,5 (50 %), вважають, що атоми набули йонного статусу, а зв'язок став йонним. Як видно на графіку, це станеться при $\Delta\chi > 1,9$. Екстраполюючи пряму абсолютного значення до 100 %, знаходимо, що для того, аби виник цілковито йонний зв'язок $\Delta\chi$, має мати значення 3,5. Отже, згідно зі шкалою електронегативностей елементів, лише у цезію і францію флуоридах можлива поява майже у чистому вигляді йонних зв'язків. Електронна пара між зв'язаними атомами одного й того ж хімічного елемента однаково належить обом атомам. Електрони ж йонного зв'язку значно більше часу перебувають біля атома більш електронегативного елемента. Якщо ефективний заряд атома електронегативного елемента становить -0,5, то це означає, що 75 % часу електрони перебувають біля цього атома. Тому при $\Delta\chi > 1,9$, коли стає більшим, ніж 0,5, йони можна характеризувати цілочисельними зарядами, а зв'язок між ними вважати йонним.

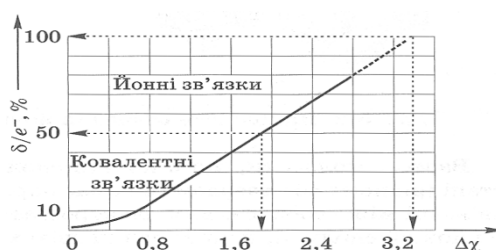


Рис. 5.1. Взаємозв'язок між ефективними зарядами і різницею електронегативностей елементів ($\Delta\chi$)

Ковалентний зв'язок

Для пояснення природи йонного зв'язку ми використовували електростатичну модель, однак, аби пояснити виникнення ковалентного зв'язку, потрібно застосовувати квантово-хімічні підходи.

Молекула водню

Уже йшлося про те, що електрон у незбудженому атомі Гідрогену посідає найнижчий енергетичний рівень. Коли два атоми Гідрогену наближаються один до одного, то їхні електрони відчують притягання з боку обох ядер, яке дедалі посилюється при зменшенні відстані між атомами. Однак присутність другого електрона дещо ускладнює картину внаслідок взаємного відштовхування електронів. Цей ефект називається *кореляцією зарядів*. Ми також знаємо, що електромагнітне поле електрона задається його спіном. Електрони з паралельними спінами відштовхуються один від одного, а електрони з антипаралельними спінами притягаються, утворюючи електронну пару. Цей ефект називається *кореляцією спінів*. У сукупності кореляція заряду і кореляція спінів визначають сумарний ефект взаємного впливу електронів — *кореляцію електронів*.

Таким чином, у між'ядерний простір двох атомів Гідрогену після їхнього зближення на певну рівноважну відстань можуть увійти тільки два електрони, та й то за умови, що їхні спіни будуть антипаралельними. При цьому загальна енергія такої системи зменшиться внаслідок пониження енергетичних рівнів електронів, які перебувають у полі двох ядер, а також завдяки їхньому спарюванню. Отже, така система буде значно стійкішою, ніж система, складена з двох ізольованих атомів. У результаті утворюється стабільна двохатомна частинка — молекула водню. Залежність енергії системи, утвореної двома атомами Гідрогену від міжатомної відстані r , схематично показано на рис. 5.5. Для того, щоб зблизити два атоми з паралельними спінами (крива 2 на рис. 5.5), потрібно витратити енергію, яка йде на подолання взаємного відштовхування електронів. Тоді, при зменшенні відстані між ядрами, енергія системи дедалі більше зростатиме і молекула водню не утвориться. У разі антипаралельних спінів (крива 1 на рис. 5.5) електронні оболонки двох атомів перекриваються, електрони спарюються й можуть одночасно міститися у просторі між двома ядрами.

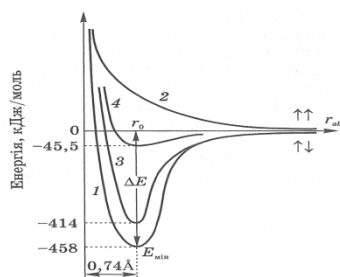


Рис. 5.5. Криві потенціальної енергії для молекули водню: 1 — експериментальна крива (спіни електронів антипаралельні); 2 — крива (спіни паралельні); 3 — теоретична крива (квантово-хімічний підхід); 4 — крива для класичної кулонівської взаємодії

Експериментально встановлено, що у цьому випадку частина енергії вивільняється, і коли відстань між ядрами досягне $0,74 \text{ \AA}$, система з двох атомів Гідрогену характеризуватиметься найменшим запасом енергії. Тоді виникає молекула H_2 (рис. 5.6).

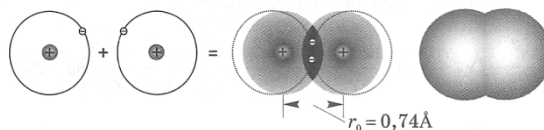


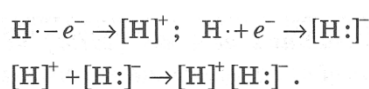
Рис. 5.6. Схема утворення молекули водню

Подальше зближення атомів (на відстань меншу, ніж r_0) вимагатиме величезних витрат енергії, оскільки однойменно заряджені ядра двох атомів взаємно відштовхуватимуться. Через це ядра двох атомів залишатимуться на відстані r_0 , здійснюючи коливні рухи одне стосовно одного. У разі підвищення температури - коливання посилюватимуться, і в критичній точці може трапитися так, що хімічний зв'язок розірветься (відбудеться термічна дисоціація). Рівноважна відстань r_0 — одна з найважливіших характеристик хімічного зв'язку. Для молекули H_2 $r_0 = 0,74 \text{ \AA}$, тоді як радіуси атомів H становлять $0,53 \text{ \AA}$. Кількісною мірою міцності хімічного зв'язку, як ми вже знаємо, є його енергія (E). У молекулі водню енергія хімічного зв'язку завдяки невеликим розмірам атомів Гідрогену є доволі високою і становить $457,67 \text{ кДж/моль}$. Отже, спільна електронна пара у між'ядерному просторі виникне тоді, коли два електрони матимуть антипаралельні спіни. Ідея про те, що хімічний зв'язок виникає внаслідок усупільнення електронної пари двома атомами, лягла в основу спінової теорії валентності. Наукове

обґрунтування теорії валентних зв'язків (локалізованих електронних пар Льюїса) до певної міри можна отримати після проведення квантово-хімічних обчислень, які успішно здійснили Гейтлер і Лондон (1927) для молекули водню. Вірогідність перебування електрона (електронна густина) визначається квадратом хвильової функції. Обчислена за методом Гейтлера і Лондона енергія ковалентного зв'язку в молекулі водню дорівнює $E = 414,0$ кДж/моль при рівноважній між'ядерній відстані $0,86 \text{ \AA}^0$. Здійснені Гейтлером і Лондоном обчислення виявили такий енергетичний баланс при утворенні гомеоплярного (неполярного) ковалентного зв'язку в молекулі водню (кДж/моль):

Притягання електронів і ядер.....	-4255
Відштовхування електронів	+1538
Відштовхування атомних ядер.....	+1902
Кінетична енергія електронів.....	+401
Сумарна енергія.....	-414

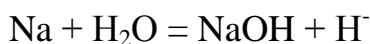
Нагадаємо, що значення енергії і рівноважної між'ядерної відстані в H_2 , які були встановлені дослідним шляхом на основі аналізу молекулярних спектрів молекули водню, відповідно дорівнюють $457,67$ кДж/моль і $0,74 \text{ \AA}^0$. Розбіжність між обчисленими й експериментальними значеннями незначна $\sim 10\%$. Значно більшою буде розбіжність між експериментом і обчисленнями, які здійснені, виходячи з припущення, що зв'язок в молекулі водню є цілковито йонний, тобто



Обчислене значення енергії для класичної кулонівської взаємодії між двома йонами Гідрогену відрізняється від експериментального значення аж на 90% .

Механізми утворення хімічного зв'язку

Хімічна частинка (атом, йон, молекула), яка містить неспарений електрон, завжди прагне встановити з партнером ковалентний зв'язок. (Хімічна частинка, яка містить один або декілька неспарених електронів, називається радикалом). Така частинка характеризується високою реакційною здатністю, наприклад, у реакціях заміщення:



та приєднання:



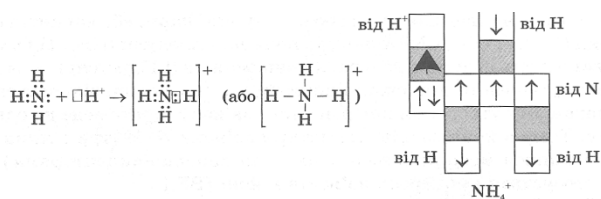
Обмінний механізм

Якщо кожний із взаємодіючих атомів надає для утворення двоелектронного хімічного зв'язку по одному неспареному електрону з антипаралельними спінами, механізм утворення ковалентного зв'язку називають обмінним. Наприклад, молекула Гідрогену утворена за рахунок взаємодії двох атомів Гідрогену, кожний з яких має по одному неспареному електрону за умови протилежно направлених спинів: $\text{H}\uparrow + \text{H}\downarrow = \text{H}_2\uparrow\downarrow$.

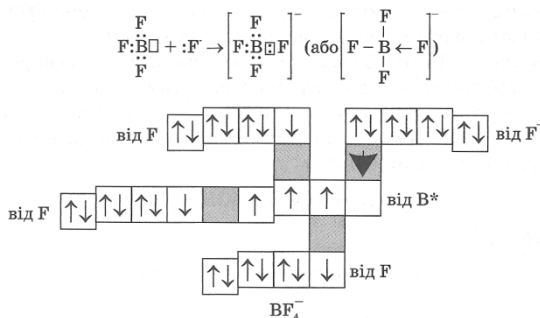
Донорно-акцепторна взаємодія

Механізм утворення двоелектронного хімічного зв'язку шляхом донорування електронної пари одного атома на вільну орбіталь іншого атома називається донорно-акцепторним. Усуспільнення електронної пари може відбуватися не лише за обмінним механізмом (по одному електрону від кожного атома). Якщо атомну орбіталь (АО) одного атома займає електронна пара, а в іншого атома є вакантна АО, то усуспільнення пари електронів відбувається за рахунок першого атома: Атом, який віддає для утворення зв'язку електронну пару, називається *донором*, а атом, який має вільну орбіталь,—*акцептором*. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентних зв'язків зумовлює утворення між атомами максимальної кількості можливих хімічних зв'язків. Класичний приклад виникнення донорно-акцепторного зв'язку—взаємодія атома Нітрогену

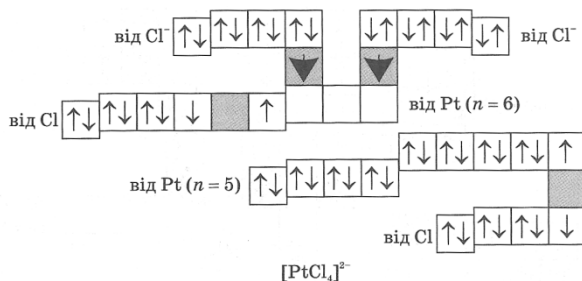
(донора) у молекулі амоніаку з йоном Гідрогену (акцептором), яка призводить до утворення йона амонію NH_4^+ :



або утворення аніона тетрафлуороборату з молекули BF_3 та йона F^-

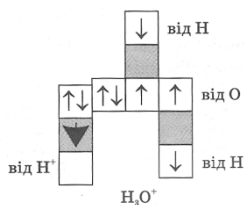


Частинка, яка бере участь в утворенні хімічного зв'язку, вносить у цей зв'язок те, чого вона має в достатку: або електронні пари, або вакантні орбіталі. Тому аніони або полярні молекули зазвичай виконують функцію донора, а йони металів (і Гідрогену) — акцептора. Донорно - акцепторний механізм утворення зв'язку відрізняється від обмінного механізму утворення ковалентного зв'язку, проте веде до однакового результату. Тому в йоні амонію усі чотири зв'язки (три з яких утворюються за обмінним механізмом, а один — за донорно - акцепторним) є рівноцінні. Це стосується і чотирьох зв'язків в йоні $[\text{BF}_4]^-$. Атом Платини утворює чотири рівноцінні ковалентні зв'язки, два з яких — за донорно - акцепторним механізмом:

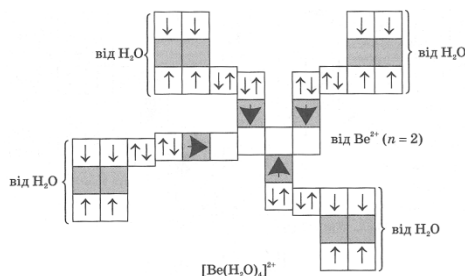


Донорно - акцепторна взаємодія часто виникає у розчинах між частинками розчиненої речовини і молекулами розчинника. Йони металів, як

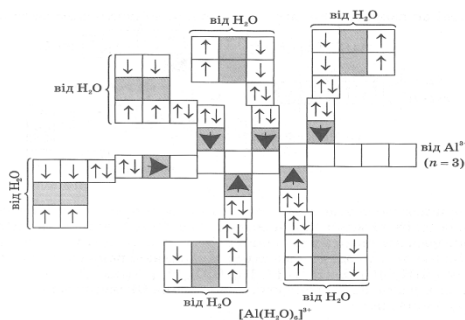
і йони Гідрогену (акцептори), вступають у хімічний зв'язок із молекулами розчинника (донорами). Наприклад, у воді утворюються такі складні йони ("аквакомплекси"), як H_3O^+ (або $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$) $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ тощо. Йон Гідрогену акцептує електронну пару атома Оксигену молекули води на свою вільну орбіталь:



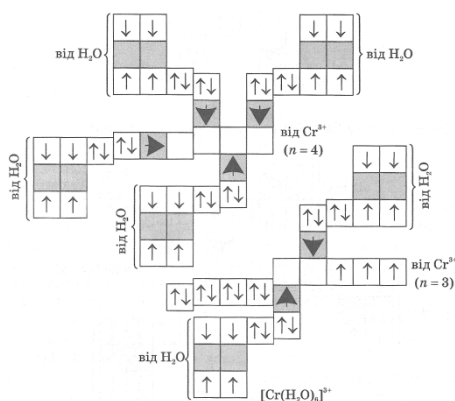
йон Берилію—на одну $2s$ -орбіталь та на три $2p$ -орбіталі:



йон Алюмінію— а одну $3s$ -, три $3p$ - і утворюючи шість електронних пар:



і, нарешті, йон Хрому утворює шість електронних пар від шести молекул ВОДИ:



Необхідно звернути увагу на те, що $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ навіть після утворення шести ковалентних зв'язків містить на своїх орбіталях три неспарені електрони.

Таким чином, для утворення хімічного зв'язку атом надає партнерові або вільну АО (акцептор), або АО з одним електроном, або АО з парою електронів і донор). Тому *валентність елемента дорівнює загальній кількості орбіталей його атома, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.*

Гібридизація атомних орбіталей і просторова будова багатоатомних частинок

Спрямованість ковалентних зв'язків у просторі надає багатоатомним частинкам (молекулам, йонам, радикалам) відповідної просторової конфігурації. Це зумовлює внутрішню структуру речовини, а отже, і її властивості. Зокрема, хімічні частинки, на прикладах яких розглядалося виникнення ковалентних зв'язків, мають тетраедричну, тригонально-антипризматичну, плоско-квадратну, тригонально-пірамідальну та октаедричну. Чим повніше перекриватимуться у просторі дві атомні орбіталі, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, тим менший запас енергії матимуть електрони, які містяться у ділянці перекривання АО, і тим міцнішим буде хімічний зв'язок між атомами. Часто зв'язок між атомами буває міцнішим, аніж цього можна очікувати, виходячи з теоретичних обчислень можливого перекривання їхніх орбіталей, форми яких знаходять із рівняння Шредінгера. Для пояснення такої розбіжності експериментальних фактів з теорією, припускають, що атомна орбіталь набуває такої "форми", яка дає їй змогу значно повніше перекриватися з орбіталлю сусіднього атома. Змінити свою "форму" атомна орбіталь може лише в разі її комбінування з іншими АО іншої симетрії цього ж атома.

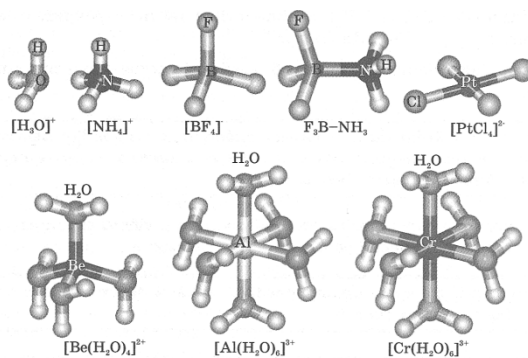


Рис. 5.12. Просторова будова деяких неорганічних молекул та йонів

Атомні орбіталі, які виникають унаслідок комбінування між собою різних атомних орбіталей одного атома і набувають проміжної "форми" стосовно вихідних орбіталей, називаються гібридними.

Сама ж "перебудова" різних атомних орбіталей у нові усереднені за формою орбіталі називається *гібридизацією*. Зрозуміло, що кількість гібридних орбіталей, попри їхнє видозмінювання, дорівнює кількості атомних орбіталей, які брали участь у гібридизації. На гібридизацію витрачається енергія, яка повинна покриватися у разі утворення хімічного зв'язку з іншим атомом. Тому побутує думка, що гібридні атомні орбіталі утворюються лише тоді, коли вони (порівняно з вихідними негібридними АО), можуть ефективніше перекриватися з АО іншого атома. Це легко можна побачити, якщо порівняти різницю в енергіях ($E_{зв}$) зв'язків, утворених перекриванням двох s-орбіталей, двох p-орбіталей і двох гібридних орбіталей. Для цього потрібно порівнювати атоми елементів одного періоду, в яких валентні електрони мають близькі рівні енергії. Розглянемо три зв'язки за участю 2s- і 2p-електронів: Li-Li (Li_2), F-F (F_2) і C-C. Зв'язок (у молекулі Li_2) майже завжди слабкий, оскільки сферичні s-АО не можуть достатньо повно перекриватися одна з одною. Для утворення стійких гібридних орбіталей треба дотримуватися трьох умов. **Перша: порівняно з вихідними атомними орбіталями гібридна атомна орбіталь при утворенні хімічного зв'язку має значно повніше перекриватися з орбіталлю сусіднього атома; друга** умова обмежує участь атомної орбіталі в

гібридизації залежно від того, якими рівнями енергії вона характеризується: у *гібридизації можуть брати участь атомні орбіталі, яким відповідають близькі рівні енергії.*

Отже, у гібридизації можуть брати участь s- і p-орбіталі тільки одного— зовнішнього рівня або передзовнішнього рівнів. Якщо різницю між рівнями енергії різних орбіталей в атомі прирівняти до 1, то можна побачити відносне збільшення цієї різниці зовнішнього рівня при переході від елемента до елемента вздовж періоду:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,0	1,5	3,0	4,3	6,0	9,9	11,9	14,1
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1,1	1,4	2,8	3,7	4,5	5,3	6,5	7,1

Отож, найстійкіша гібридизація АО повинна відбуватися в атомах елементів, розміщених у лівій частині системи елементів Менделєєва.

Третя умова стійкості гібридизації обмежує участь у ній АО залежно від їхньої віддаленості від ядра. *У гібридизації можуть брати участь атомні орбіталі з доволі високою електронною густиною для того, щоб у разі перекривання гібридних атомних орбіталей був суттєвий виграв в енергії.* З ростом Z атомні орбіталі дедалі більше віддаляються від ядра, і вони стають більш дифузними ("розмитими"), що добре видно на рис. 5.13.

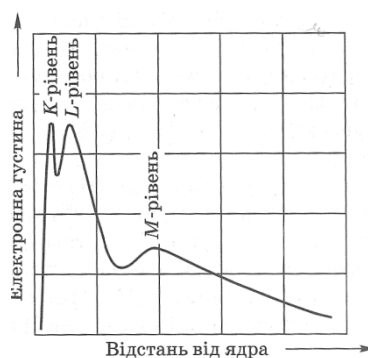


Рис. 5.13. Розподіл електронної густини в атомі

Sp³-Гібридизація

Якщо в хімічних зв'язках з боку атома братимуть участь чотири атомні орбіталі одного рівня — s , p_x , p_y , p_z , то в результаті їхньої гібридизації утворяться чотири еквівалентні sp^3 -гібридні орбіталі (рис. 5.14).

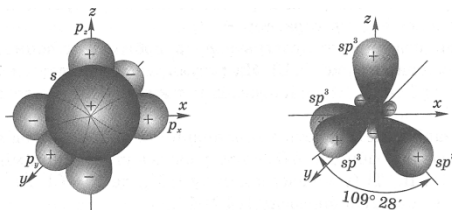


Рис. 5.14. Схема утворення чотирьох sp^3 -гібридних орбіталей із s -, p_x -, p_y -, p_z -орбіталей

Гібридні sp^3 -орбіталі мають характер на $1/4$ s -орбіталі і на $3/4$ p -орбіталі, тому ці "гібриди" подовгастої форми (тобто за формою нагадують p -орбіталі) і від центра атома вони розходяться під кутами $109^\circ 28'$ (до вершин тетраедра). Цей тип гібридизації трапляється в атомах С. У молекулі боразану в кожному з атомів N і В усі чотири валентні АО перебувають у sp^3 -гібридизованому стані і беруть участь в утворенні чотирьох δ -зв'язків (з трьома атомами Н за обмінним механізмом і між собою за донорно-акцепторним механізмом), взаємно орієнтованих під кутом $109^\circ 28'$ (рис. 5.15). Між атомами N і В у молекулі боразану реалізується двоелектронний (одинарний) зв'язок на відстані $1,58 \text{ \AA}$.

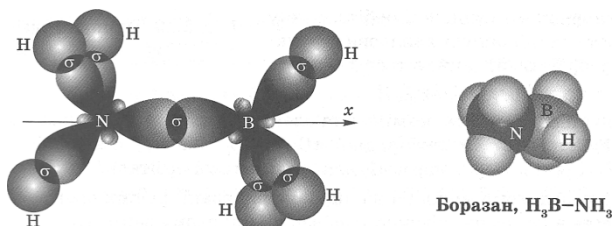


Рис. 5.15. Схема утворення хімічних зв'язків у молекулі боразану

Sp²-Гібридизація

Три різні АО, комбінуючись одна з одною, утворюють три однакові гібридні орбіталі. Це відбувається у разі гібридизації однієї s - і двох p -орбіталей. Оскільки всі три гібридні хвильові функції еквівалентні, то для кожної з них s -характер дорівнює $1/3$, а p -характер— $2/3$. Як результат,

утворюються три рівноцінні sp^2 -гібридні орбіталі, які орієнтовані під кутом 120° щодо центра атома і лежать в одній площині. sp^2 -Гібридизацією пояснюють компланарність усіх трьох зв'язків у молекулі. У молекулі боразену три з чотирьох атомних орбіталей атомів нітрогену і бору піддаються sp^2 -гібридизації (рис. 5.17). При цьому по дві гібридні орбіталі від кожного атома використовуються для утворення δ -зв'язків з двома атомами Н, а третя—бере участь в утворенні δ -зв'язку між атомами Нітрогену і Бору за донорно-акцепторним механізмом. Отже, усі п'ять зв'язків у боразені розміщені компланарно у площині xy (див. рис. 5.16), а кути між ними становлять 120° . За рахунок не гібридизованих четвертих орбіталей між атомами нітрогену і бору утворюється π -зв'язок, який має дві області перекривання електронних хмар: вище і нижче лінії, що з'єднує ядра атомів нітрогену і бору.

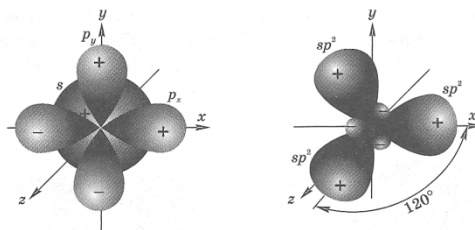


Рис. 5.16. Схема утворення трьох sp^2 -гібридних орбіталей

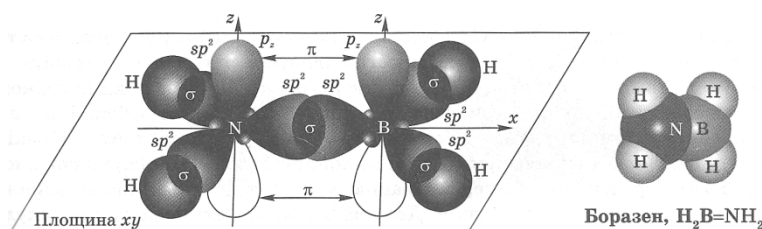


Рис. 5.17. Схема утворення зв'язків у молекулі боразену

sp -Гібридизація

Цей тип гібридизації виникає, коли атом утворює два зв'язки за рахунок електронів, які займають s - і p -орбіталі з близькими енергіями. Це можна пояснити на прикладі збудженого атома Be^* з електронною структурою валентного рівня $2s^1 2p^1$. Дві орбіталі s і p_x , комбінуючись, утворюють дві sp -гібридні орбіталі, які перебувають на прямій лінії під кутом 180° (рис. 5.18).

sp -гібридні орбіталі на $1/2$ мають характер s - і на $1/2$ p -орбіталі, тому вони круглішої форми, ніж, наприклад, sp^3 -гібридні орбіталі (див. рис. 5.18).

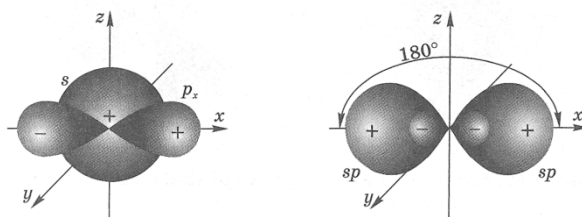


Рис. 5.18. Схема утворення двох sp -гібридних орбіталей з s - і p_x -орбіталей

Такою орієнтацією двох АО пояснюється кут між зв'язками, які утворюють атоми Mg, Ca, Zn, Cd, Hg і C (в $C=O$, $C=N^-$, CO_2 і в C_2H_2) та B і N у боразині. У молекулі боразину з боку кожного атома N і B у зв'язках беруть участь чотири орбіталі s , p_x , p_y , p_z . Однак гібридизуються тільки s - і p_x -орбіталі, кути між якими становлять 180° і які утворюють по два δ -зв'язки (з атомом H за обмінним механізмом і між собою за донорно-акцепторним механізмом). Ще дві ортогонально орієнтовані негібридні p -орбіталі (p_y і p_z) від кожного з атомів Нітрогену і Бору беруть участь в утворенні двох π -зв'язків. У результаті такої шестиелектронної взаємодії зв'язок між атомами N і B у боразині стає потрійним і його довжина становить $1,25 \text{ \AA}$. Вперше поняття про гібридизацію було введено для пояснення різноманітності структур, передусім молекул органічних речовин. У молекулах ненасичених вуглеводнів можлива sp - і sp^2 -гібридизація, а для насичених— sp^3 -гібридизація. При утворенні хімічного зв'язку гібридні орбіталі сусідніх атомів ефективніше перекриваються, через що система отримує більший виграш в енергії.

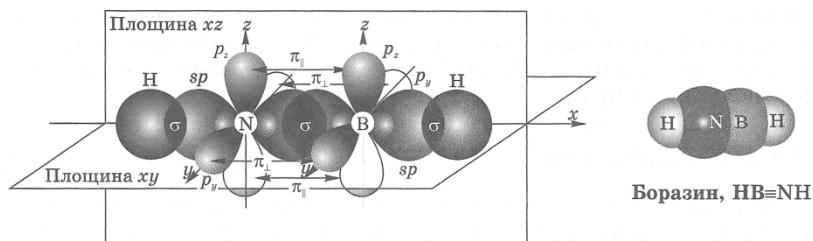


Рис. 5.19. Схема утворення зв'язків у молекулі боразину

Полярність зв'язку

Варто наголосити, що всі обчислення довжин хімічного зв'язку, кутів між зв'язками і коливань зв'язків засновані на уявленні про атоми як тверді кульки зі сталими радіусами, сума яких дорівнює довжині зв'язку. Вважають, що ковалентний радіус атома С дорівнює $0,77 \text{ \AA}$, атома N— $0,70 \text{ \AA}$, атома O— $0,66 \text{ \AA}$. Однак це наближений підхід щодо оцінювання розмірів атомів і зв'язків між ними, оскільки на відстань між атомами впливає багато чинників, зокрема, кратність, про яку вже йшлося, і полярність зв'язку.

Полярність хімічного зв'язку — це величина, що визначається різницею електронегативностей елементів, атоми яких сполучені між собою ковалентним зв'язком.

У разі збільшення $\Delta\chi$ посилюється йонний характер ковалентного зв'язку. Аби врахувати це, Шомекер і Стівенсон (1941) запропонували емпіричне рівняння

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0,09(\chi_B - \chi_A),$$

де r_a і r_b —ковалентні радіуси атомів, значення яких отримують діленням довжин звичайних зв'язків навпіл. Вважають, що $\chi_B > \chi_A$. Цей висновок сформульовано у правилі Полінга: *чим більшою є різниця між електронегативностями елементів, тим більшою є енергія зв'язку між їхніми атомами.*

У двохатомних молекулах простих речовин (H_2 , I_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 тощо) електронні пари, які утворюють ковалентні зв'язки, однаково належать обом атомам, і, отже, можна казати, що ці електронні пари містяться посередині між ядрами атомів. У результаті "центр ваги" негативних зарядів електронів (їхній полюс) збігається з "центром ваги" позитивних зарядів ядер. Унаслідок цього (тобто симетричного розподілу електричних зарядів стосовно ядер взаємодіючих атомів) хімічний зв'язок буде *неполярним* (аполярним). ***Ковалентний зв'язок, який виникає між атомами однойменних елементів, називається неполярним.*** Якщо зв'язок виникає між атомами

різних елементів, то один з атомів сильніше притягуватиме спільну електронну пару. Тоді симетрія розподілу зарядів порушується, і полюс негативних зарядів не збігатиметься з позитивно зарядженим полюсом. Унаслідок цього електронна хмара розташовується стосовно ядер взаємодіючих атомів асиметрично і зв'язок стає *полярним*. ***Ковалентний зв'язок, який виникає між атомами елементів, які характеризуються різною електронегативністю, називається полярним.*** Для прикладу, розглянемо зв'язок у молекулі HCl, в якому електронна пара зміщена в бік атома Хлору. У результаті цього ефективний заряд на атомах буде меншим за одиницю. Така двополюсна молекула називається диполем; вона завжди певним чином орієнтується у зовнішньому магнітному чи електричному полі.

Дипольний момент хімічного зв'язку

Мірою полярності хімічного зв'язку є його *дипольний момент* (μ), який дорівнює добутку ефективного заряду на довжину зв'язку:

$$\mu = q \cdot l$$

Дипольний момент зв'язку характеризує "легкість", з якою та чи інша двохатомна молекула орієнтується в магнітному чи електричному полі.

Якщо гідроген хлорид у газоподібному стані помістити між двома протилежно зарядженими пластинами, то його молекули (H-Cl) прагнуть зорієнтуватися в напрямку від однієї пластини до іншої. Причому кінці молекул з атомами H притягатимуться до негативно зарядженої пластини, а кінці з атомами Cl — до позитивно зарядженої пластини. Якщо електричний заряд виразити електростатичними одиницями (ел. - ст. од.), то його величина на атомах у молекулах матиме порядок 10^{-10} . Якщо ж узяти до уваги те, що відстань між ядрами атомів має порядок 10^{-8} см (1-3 Å), то дипольні моменти, виражені в ел.- ст. од. • см, матимуть значення порядку 10^{-18} . Зручніше виразити дипольні моменти в одиницях, які будуть у

10^{18} разів меншими. Таку одиницю називають *дебасм* (D): $1 \text{ D} = 10^{-18}$ ел.-ст. од. • см. Для зв'язків різної полярності дипольний момент набуває значень від 0 до 10 D. Для молекули HCl в газоподібному стані $\mu = 1,07 \text{ D}$ ($1,07 \cdot 10^{18}$ ел.-ст. од. • см). Зрівноважена між'ядерна відстань у молекулі дорівнює $1,274 \text{ \AA}^0$ ($1,274 \cdot 10^{-8}$ см). Отже, молекула HCl має такі ж властивості, як лінійний диполь, на кожному з позитивно і негативно заряджених кінцях якого міститься заряд, який за абсолютною шкалою дорівнює величині:

$$\delta = \frac{\mu}{d} = \frac{1,07 \cdot 10^{-18} \text{ ел.-ст. од.} \cdot \text{см}}{1,274 \cdot 10^{-8} \text{ см}} = 0,84 \cdot 10^{-10} \text{ ел.-ст. од.}$$

Беручи до уваги те, що заряд одного електрона дорівнює $4,80 \cdot 10^{-10}$ ел. - ст. од., можна зробити висновок, що молекула HCl має такі самі електричні властивості, котрі має стрижень довжиною $1,274 \text{ \AA}^0$, на протилежних кінцях якого зосереджено заряд з абсолютною величиною $0,84 \cdot 10^{-10} / 4,803208 \cdot 10^{-10} = 0,176$ заряду електрона, причому на кінці стрижня, який належить атомові H, міститься позитивний, а на кінці, який належить атомові Cl, від'ємний заряд. Ці заряди обчислені, виходячи із дипольного моменту, називаються ефективними зарядами. Якщо б атомові Хлору в молекулі HCl цілковито належала спільна електронна пара, то він перетворився б у негативно заряджений йон, а атом Гідрогену, який відповідно позбувся б свого електрона, — в позитивно заряджений йон. Тоді заряди на кінцях зв'язку між йонами дорівнювали б заряду електрона. При довжині зв'язку H-Cl, яка дорівнює $1,274 \text{ \AA}^0$. Проте, як ми вже знаємо, експеримент для молекули HCl дає значення $\mu = 1,07 \text{ D}$. Звідси можна обчислити ефективний заряд атомів Гідрогену і Хлору, які утворюють полярний зв'язок, як частку (у %) від заряду електрона, і ця отримана величина буде називатися *ступінню йонності* зв'язку:

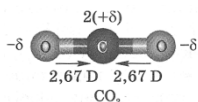
$$\frac{\delta}{e} \cdot 100\% = \frac{\mu_{\text{експ}}}{\mu_{\text{йон}}} \cdot 100\% = 17,6\%.$$

Ступінь йонності зв'язку, як міра полярності цього зв'язку, залежить від різниці електронегативностей атомів. Електричний момент диполя зв'язку —

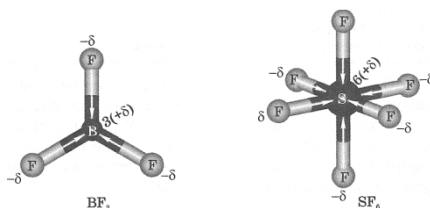
це векторна величина. Напрямок електричного моменту диполя умовно беруть від від'ємного в бік додатного полюса диполя.

Дипольний момент молекул

У багатоатомних молекулах розрізняють поняття про електричні моменти диполя окремих зв'язків і молекули в цілому. **Дипольний момент багатоатомних молекул — це сумарна векторна величина дипольних моментів усіх хімічних зв'язків молекули.** За наявності кількох зв'язків у молекулі електричні моменти (вектори) цих зв'язків додаються за правилом паралелограма. Залежно від форми молекули, яка визначається спрямованістю зв'язків, результуючий електричний момент диполя відрізнятиметься від електричних моментів диполя окремих зв'язків і для дуже симетричних молекул може дорівнювати нулеві, попри значну полярність окремих зв'язків. Так, наприклад, лінійна молекула CO_2 неполярна ($\mu=0$), хоч кожний зв'язок $\text{C}=\text{O}$ характеризується значним електричним моментом диполя ($\mu = 2,67 \text{ D}$). Це пояснюється тим, що однакові за величиною електричні моменти диполя зв'язків спрямовані на зустріч один одному:

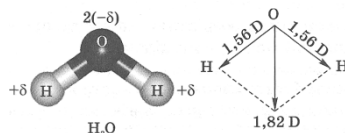


Це ж стосується і неполярної плоско-тригональної молекули BF_3 та октаедричної молекули SF_6 :



Для несиметричних молекул електричні моменти диполя окремих зв'язків не компенсують один одного і сумарний електричний момент диполя є відмінний від нуля. Класичним прикладом можуть слугувати кутові молекули типу AB_2 (H_2O тощо). Так, у молекулі води електричні моменти

диполя кожного зв'язку O—H дорівнюють $1,56 \text{ D}$, однак електричний момент диполя молекули води в цілому становить $1,82 \text{ D}$. Отже, електричні моменти диполя зв'язків додаються геометрично і зв'язки O—H мусять бути спрямовані під кутом 105° стосовно один одного:



У кристалічному стані електричні моменти диполів окремих зв'язків (навіть якщо вони існують) взаємно скомпенсовані, і сумарний власний електричний момент диполя у кристалі дорівнює нулю. Тому дослідження поляризаційних явищ у кристалах не дають інформації про спрямованість зв'язків у кристалічній структурі.

Електропровідність речовин. Металічний зв'язок

Якщо речовина молекулярної будови з системою спряжених зв'язків потрапить в електричне поле або коли на її кінці накласти різницю потенціалів, то p -електрони почнуть рухатися по "коридору" зв'язувальної орбіталі вздовж молекули у напрямку від від'ємного полюса до позитивного. Відбуватиметься поляризація молекули. Поляризація молекули у зовнішньому електричному полі за таким механізмом називається *електромерним ефектом*. Дуже цікаво електромерний ефект може проявитися у конденсованих системах, в яких є неперервна система спряжених зв'язків і які виявляють властивості молекулярних провідників електрики. У цьому випадку речовина характеризується внутрішньомолекулярною електропровідністю. Такі властивості притаманні звичайному графіту, кристали якого складаються з окремих мономолекулярних шарів C_n , у межах яких є система делокалізованих електронів по усіх його зв'язках C—C (рис. 5.31). Саме така електронна структура графіту пояснює його електричну провідність та металевий блиск

кристалів. Варто нагадати, що інша алотропна видозміна Карбону — діамант є типовим діелектриком. У кристалах діаманта між атомами С існують насичені двоелектронні ковалентні зв'язки.

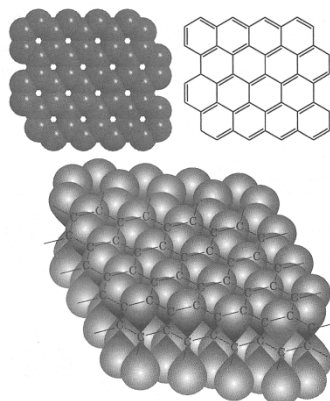


Рис. 5.31. Взаємне перекривання p_z -АО і делокалізація π -зв'язків у мономолекулярному шарі графіту C_6 .

Нелокалізовані зв'язки особливо характерні для металевих сполук. Атоми металів містять на своїх зовнішніх рівнях невелику кількість електронів і, отже, багато вакантних атомних орбіталей. Перебіг процесів, що відбувається зі зниженням внутрішньої енергії системи, змушує атоми утворювати максимально можливу кількість хімічних зв'язків. Атоми металів можуть досягати цього лише за умови, що вони щільно упакуватимуться в кристалічній структурі, в якій нечисленні валентні електрони кожного атома будуть обслуговувати відразу багато атомів, утворюючи між ними нелокалізовані зв'язки. Хімічний зв'язок такого типу називається багатоцентровим зв'язком з дефіцитом електронів. **Металічний зв'язок — це багатоцентровий зв'язок з дефіцитом електронів.** Взаємодія великої кількості частинок має свою специфіку. Внаслідок зближення частинок і їхнього взаємного впливу відбувається "розщеплення" атомних орбіталей, тобто утворення молекулярних орбіталей. У кристалі, як у багатоатомній частинці, кількість молекулярних орбіталей завжди дорівнюватиме сумі орбіталей окремих атомів.

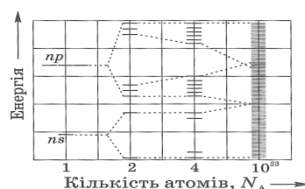


Рис. 5.32. Розщеплення енергетичних рівнів лужного металу залежно від кількості взаємодіючих атомів

На рис. 5.32 показано розщеплення орбіталей лужного металу (ns^1np^0). Насправді кількість молекулярних орбіталей може бути ще більшою за рахунок комбінацій орбіталей. Прийmemo енергію валентного рівня в ізольованому атомі за E_o . У процесі зближення двох атомів взаємодія валентних орбіталей цих двох атомів, які мають однакову енергію, зумовлює появу двох МО, а з шести p -орбіталей — шість МО. Причому виникає два типи МО — розпушувальні, енергія яких більша, та зв'язувальні, енергія яких менша за енергію відповідних АО. Взаємодія чотирьох, шести, восьми тощо атомів веде до розщеплення валентних АО на таку ж кількість МО. Це вказує на те, що в металах можуть також існувати (статистично) нейонізовані атоми, котрі не віддали електрони у спільне користування.

Міжмолекулярна взаємодія (сили Ван дер Ваальса)

Електронейтральні, валентнонасичені частинки (атоми і молекули) теж здатні взаємодіяти між собою. Причому ступінь цієї взаємодії та її хімізм можуть змінюватися у доволі широких межах. **Вандерваальсова, або міжмолекулярна, взаємодія проявляється на відстанях, які цілковито унеможливають перекривання електронних орбіталей між частинками, і має електростатичну природу.** Ця взаємодія, залежно від полярності частинок, може мати різну за величиною енергію. Вандерваальсове притягання розглядається як результат дії трьох ефектів—орієнтаційного, індукційного і дисперсійного:

$E = E_{\text{ор}} + E_{\text{інд}} + E_{\text{дисп}}$. Енергія усіх трьох складових пов'язана з дипольною взаємодією різного походження.

Орієнтаційний ефект

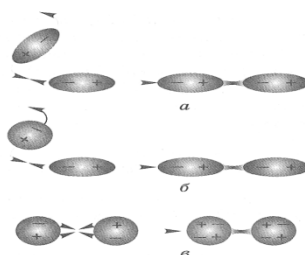
Полярні молекули зі сталим дипольним моментом (рис. 5.36, *a*) завжди орієнтуються стосовно одна одної протилежно зарядженими кінцями. Така диполь-дипольна взаємодія називається *орієнтаційною*, а її енергія дорівнює

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^4}{3r^6 kT},$$

де μ — сталий дипольний момент молекули, r — відстань між центрами диполя.

Індукційний ефект

У зовнішньому електричному полі молекула поляризується, тобто під впливом поля сусідньої молекули у ній з'являється (індукується) дипольний момент. Якщо молекула була полярною, то її дипольний момент стає ще більшим; якщо ж молекула була неполярною (рис. 5.36, *б*), то вона набуває дипольного моменту, який називають *індукційним*.



Схильність молекул (та інших хімічних частинок) до поляризації за рахунок зміщення електронів атомів під впливом зовнішнього електричного поля визначається їхньою *поляризаційною спроможністю*. Ця спроможність вимірюється відносною деформацією частинки, віднесеної до одиниці напруженості поля. Тоді енергію взаємодії диполь-індукований диполь, так званої індукційної взаємодії, можна оцінити як $E_{\text{інд}}$:

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

Дисперсійний ефект

Поруч з орієнтаційною та індукційною взаємодіями існує третій тип слабкої взаємодії — *дисперсійна* взаємодія. Дисперсійна взаємодія виникає завдяки маленьким *миттєвим* диполям, які з'являються у молекулах і атомах унаслідок флуктуації електричного заряду, викликаного рухом електронів в атомах. У разі зближення частинок в одній із них може виникати миттєвий диполь, який має певний напрямок у заданий момент часу. Цей миттєвий диполь викликає у сусідній частинці диполь у відповідь, що зумовлює синхронізацію поля у цілій системі (див. рис. 5.36, в). Унаслідок цього відбувається незначне зниження енергії системи, яке сприймається як дуже слабка взаємодія. Її кількісну характеристику було запропоновано Лондоном (1930) на основі теорії розсіювання (дисперсії) світла. Енергію цієї дисперсійної взаємодії визначають як

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{2\alpha^2}{4r^6} h\nu_0,$$

де $h\nu_0$ —енергія коливання атомів з частотою ν_0 .

Між неполярними молекулами або між атомами інертних чи шляхетних газів виникають тільки дисперсійні сили притягання, які легко порушуються тепловим рухом частинок. Тому такі речовини мають низькі температури зрідження і кристалізації. Саме цим пояснюють близькість точок топлення і кипіння у шляхетних газів. Різниця між ними становить 2—5°, наприклад, у неону $t_{\text{монл}} = -248,6^\circ\text{C}$ і $t_{\text{кип}} = -246,0^\circ\text{C}$. Отже, існуюча у кристалі система дисперсійної взаємодії частинок легко порушується їхнім тепловим рухом, і сили притягання зникають. Тому відразу після топлення кристалів шляхетних газів розпочинається кипіння розтопів. Зі збільшенням полярності молекул частка індукційної та орієнтаційної взаємодій між ними зростає (табл. 5.9). Це позначається на властивостях речовин.

Таблиця 5.9. Внесок різних складових у загальну енергію (кДж/моль) міжмолекулярної взаємодії

Молекула	μ, D	E_{op}	E_{ind}	$E_{дисп}$	ΣE	$T_{кип}, K$
H ₂	0	0	0	1,7	1,7	20
CH ₄	0	0	0	17,6	17,6	112
CO	0,12	0,4	0,8	8,8	10,0	81
HCl	1,03	2,8	0,8	15,8	19,4	188
NH ₃	1,46	12,6	1,5	14,0	28,1	239,6
H ₂ O	1,84	36,3	1,9	8,8	47,0	373,1

Сили Ван дер Ваальса відчутні за умови значного зближення взаємодіючих молекул, бо їхня енергія зменшується пропорційно відстані між центрами їхніх диполів, узятій у шостій степені. Принагідно зазначимо, що енергія кулонівської взаємодії обернено пропорційна відстані між центрами йонів. Ось чому при збільшенні відстані між частинками удвічі енергія взаємодії між йонами зменшується у 2, а між молекулами — у 64 рази. Відстань між молекулами 4—7 Å⁰ відповідає мінімальному запасові енергії молекулярної системи, і тому такі відстані є рівноважними.

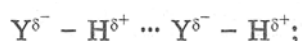
Водневий зв'язок

Між дуже полярними молекулами або атомними групами, в яких містяться атоми Гідрогену, виникає специфічна взаємодія, яка суттєво позначається на властивостях речовин. Ця взаємодія реалізується з допомогою водневих зв'язків.

При утворенні водневих зв'язків частинки наближаються на відстань, яка забезпечує слабку участь їхніх електронних орбіталей у взаємодії.

Вивчаючи залежність температур кипіння молекулярних гідрогенумісних сполук різних елементів від номера періоду, в котрому міститься заданий елемент (рис. 5.37), можна бачити аномально високі точки кипіння для води, гідрогену флуориду й амоніаку. Дотримуючись чіткої тенденції щодо пониження температур кипіння при переході від сполук елементів п'ятого періоду до сполук елементів четвертого і третього періодів, сполуки другого періоду, такі, як HF, H₂O і NH₃, повинні були б кипіти при

-110, -150 і -140 °С, а вони киплять при +100, 19,5 і -33 °С відповідно. Відносно високе значення температур кипіння гідрогенумісних сполук Нітрогену, Оксигену і Флуору зумовлене: по-перше, наявністю в молекулі атома дуже електронегативного елемента (Y), сполученого з атомом Гідрогену, що забезпечує реалізацію орієнтаційної (див. рис. 5.36, а) взаємодії між двома атомними групами:



по-друге, наявністю в атомі Гідрогену лише одного електрона, втрата якого означає втрату усієї електронної оболонки.

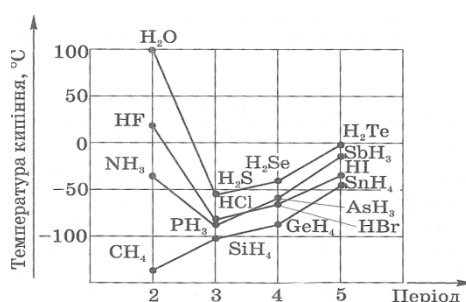


Рис. 5.37. Вплив водневих зв'язків на значення температур кипіння сполук неметалів з гідрогеном

В групі О-Н цей заряд становить +0,33. Високий позитивний заряд свідчить про низьку електронну густину навколо ядра атома Гідрогену, що дає змогу групам, які взаємодіють, наближатися на відстань до 2 Å⁰ і навіть ще меншу, тобто на відстань, яка за величиною наближається до ковалентних зв'язків. На атомі електронна густина підвищена (у Флуорі становить -0,5, а в Оксигену -0,66), і тому ці атоми здатні виявляти донорні властивості. Завдяки цьому між атомами сусідніх груп виникає зв'язок, який реалізується за донорно - акцепторним механізмом. Інакше кажучи, виникнення цього зв'язку, який у графічних формулах позначають точками, можна пояснити перекриванням орбіталей однієї молекули, яка має незв'язувальні пари електронів на атомі з вакантними розпушувальними орбіталями іншої молекули. Такі зв'язки отримали назву *водневих зв'язків*.

Неодмінною умовою утворення водневих зв'язків між молекулами є обов'язкова присутність атомів Гідрогену, який є своєрідним "містком" між двома атомами дуже електронегативних елементів різних молекул.

У разі виникнення водневого зв'язку молекули орієнтуються певним чином. Атом Н завжди є на лінії, яка сполучає центри двох атомів, бо ці атоми мають високе значення однойменних зарядів і тому вони взаємно відштовхуються, тобто кут близький до 180° . Величина іншого кута залежить від типу гібридизації орбіталей атома і може набувати значень від 109 до 180° . Водневий зв'язок за величиною енергії посідає проміжне становище між вандерваальсовими силами і донорно-акцепторною взаємодією. Енергія водневого зв'язку становить $20\text{—}30$ кДж/моль (для води $25,5$), сягаючи значення 34 кДж/моль у гідрогені флуориді. Довжину водневого зв'язку зазвичай оцінюють за відстанню між центрами атомів, сполучених містковим атомом Н. У рідкій воді відстані між атомами Оксигену становлять $\sim 2,9 \text{ \AA}$, а довжина зв'язку О-Н — $1,1 \text{ \AA}$, тому довжина водневого зв'язку (Н-О) дорівнює $1,8 \text{ \AA}$. В органічних кислотах та спиртах водневий зв'язок вважається сильним, якщо відстань між атомами О наближається до $2,5 \text{ \AA}$, і слабким — на відстанях $2,7 \text{ \AA}$. Те, що водневі зв'язки є доволі міцними, доводить та обставина, що вода в пароподібному стані і низькомолекулярні органічні кислоти є димеризованими $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{НСООН})_2$ тощо. Пара, яка утворюється під час випаровування гідрогену флуориду, теж містить молекулярні асоціати, і лише в разі досягнення температури 90°C гідроген флуорид стає мономолекулярним. За умови неповної нейтралізації флуоридної (плавикової) кислоти лугом утворюються кислі дифлуорид - йони, в яких енергія зв'язку молекули з йоном сягає значення 160 кДж/моль. Висока енергія зв'язку свідчить про хімічну природу цієї взаємодії. Тут пари електронів як атома, сполученого з атомом Н, так і йона (донорів) однаковою мірою посідають вакантну орбіталь фактично вже катіона H^+ молекули. Свідченням цього є однакова відстань обох атомів Флуору до атому

Гідрогену, яка становить $1,13 \text{ \AA}^0$, і ця відстань перевищує довжину зв'язку в ізолюваній молекулі на $0,21 \text{ \AA}^0$. В отриманому аніоні від'ємний заряд не локалізується на одному будь-якому атомі Флуору. Такого типу зв'язок іноді називають *трицентровим*, пояснюючи його утворення комбінуванням $1s$ -орбіталі атома Гідрогену з двома гібридними орбіталями двох атомів Флуору. Фактично водневий зв'язок — це трицентровий зв'язок з надлишком електронів, який має значну частку електростатичної складової. Хімічний зв'язок між молекулою та йоном пояснює існування кислих солей типу KHF_2 , які утворює одноосновна флуоридна кислота.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Оганесян Е.Т. «Неорганічна хімія», 1984.
2. Глінка М.Л. «Загальна хімія», 1982.
3. Сухомлінов А.К. «Практикум із неорганічної хімії», 1983.
4. Льовітін Є.Я., Брізіцька А.М., Ключова Р.Г. «Загальна та неорганічна хімія»- Х.: Прапор, Видавництво НФАУ, 2000.
5. Ріпан Р., Четяну І. «Неорганічна хімія» - М.: Мир, 1971.
6. Ахметов Н.С. «Неорганічна хімія», 1975.
7. Хомченко Г.П. «Хімія для тих, що вступають до Вузів», 1991.
8. Глінка М.Л. «Завдання і вправи з загальної хімії», 1987.
9. Васильєва Я.Б. «Лабораторні роботи із загальної і неорганічної хімії», 1986.
10. Хомченко Г.П. «Завдання з хімії», 1991.
11. «Загальна і неорганічна хімія з елементами проблемного вивчення», 1990.
12. «Хімія» - посібник для самоконтролю і самопідготовки, 1985.
13. Лідін Р.А., Молочко В.А., Андрєєва Л.Л. «Хімічні властивості неорганічних речовин». М.: Хімія. – 1996.
14. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. Ч.1, 1968; Ч.2, 1971.

15. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основи координаційної хімії, 1977.
16. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія, 1979.
17. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія, 1988; 1998.
18. Василега -Дерибас М.Д., Фурсенко А.О. Методична розробка. Номенклатура і термінологія в загальній та неорганічній хімії (Історія, теперішній стан, наукові основи і правила), 1991.
19. Манилов К.Р., Тютюнник В.М. Біографія атома, 1984.
20. Лазаров Д. Електрон и химические процессы, 1987.
21. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії, 2009.
22. Цветкова Л.Б. Загальна хімія: теорія і задачі, Частина 1, 2007.
23. Серода А.С. Неорганічна хімія, 2008.
24. Бодак О.І., Телегус В.С., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії, 1991.
25. Красовський О.М, Старчак В.Г. Загальна та неорганічна хімія у прикладах і завданнях, 1992.
26. Василева М. Д. Чудодійні розчини, 1996

Зміст:

1. Основні закони термохімії	ст.5
2.Основні закони хімічної кінетики. Хімічна рівновага	ст.41
3.Будова атома	ст.70
4.Хімічний зв'язок	ст.117