

*МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ*

Кафедра токсикологічної та неорганічної хімії

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

навчальний посібник до змістового модулю №1
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 № 1 для студентів І 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 №1: «Основні закони стехіометрії», «Агрегатні стани речовин», «Атомно-молекулярне вчення», «Еквіваленти та маси еквівалентів речовин».

ОСНОВНІ ЗАКОНИ СТЕХІОМЕТРІЇ

Закон збереження матерії.

Розділ хімії, який займається кількісними обчисленнями реагентів, називається стехіометрією. Серед фундаментальних законів природи, які дають змогу правильно розуміти і пояснювати різні природні явища, є закон збереження матерії. Згідно з цим законом, матерія не зникає безслідно і не виникає з нічого. Втім, форми існування матерії вкрай різноманітні і можуть взаємно переходити одна в одну. Так, наприклад, маса — атрибут речовини — може перетворюватися на енергію — атрибут силового поля. Зміну маси речовини (Δm) під час перебігу будь-якого процесу, який супроводжується вивільненням або поглинанням енергії (ΔE), може бути знайдено зі співвідношення А. Ейнштейна (1905):

$$\Delta E = \Delta mc^2,$$

де c — швидкість поширення світла у вакуумі ($2,9979 \times 10^8$ м/с).

З цього співвідношення, отже, виходить, що зменшення маси речовини на 1 г супроводжується вивільненням колосальної кількості енергії — $9 \cdot 10^{13}$ Дж:

$$\Delta E = \Delta mc^2 = 10^{-3} \text{ кг} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 (\text{м/с})^2 = 90000000000000 \text{ Дж}.$$

Цієї енергії цілком вистачає для того, щоб розтопити 270 000 т криги. З огляду на це, варто очікувати, що для реакцій, які відбуваються з поглинанням теплоти, загальна маса продуктів реакції має бути більшою за сумарну масу вихідних речовин. Навпаки, для реакцій, які відбуваються з вивільненням теплоти, повинно простежуватися зменшення загальної маси речовин. У дійсності це може справджуватись лише для процесів, пов'язаних з вивільненням або поглинанням величезних порцій енергії на одиницю маси речовини, наприклад, під час перебігу ядерних та термоядерних реакцій. Хімічні ж реакції супроводжуються значно меншими енергетичними ефектами. Наприклад, для такого хімічного процесу, як вибух бертолетової солі — KClO_3 (рис. 2.1):

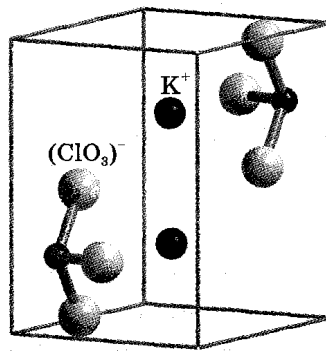
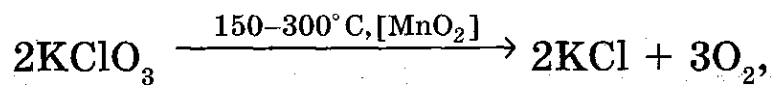


Рис. 2.1. Кристалічна структура KClO_3 ($P2_1/m$; $a = 4,630(2)$, $b = 5,568(3)$, $c = 7,047(3)$ Å, $\beta = 110,21(1)^\circ$)*

зміна маси буде настільки мізерною, що на це можна не зважати. Дійсно, хоч під час вибуху 1 г KClO_3 і вивільняється теплова енергія у 2537 Дж, все ж утрати на 1 г маси становлять всього $2,8 \cdot 10^{-11}$ г:

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{2537 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2}}{(3 \cdot 10^8)^2 \frac{\text{м}^2}{\text{с}^2}} = 0,000000000000028 \text{ кг},$$

тобто це менше ніж 10^{-9} % (!).

Закон збереження маси

У хімічних процесах справджується закон збереження маси, який є окремим випадком закону збереження матерії. Цей закон було вперше сформульовано М. Ломоносовим у 1748 р. У сучасному вигляді він формулюється так:

Сумарна маса продуктів реакції дорівнює сумарній масі речовин, які вступили в реакцію, тобто

$$\sum m_{\text{продуктів}} = \sum m_{\text{реагентів}}$$

Закон збереження маси — це основа *стехіометрії*. На основі цього закону відкрито цілу низку кількісних законів у хімії. Кількісні обчислення в хімії

або ж ґрунтуються на знанні кількісного складу речовин, які реагують, або ж слугують для їхнього визначення. Всі речовини характеризуються *якісним*, *кількісним* та *мольним* складами. **Якісний (елементний) склад показує, з атомів яких елементів складається та чи інша сполука.**

Наприклад, гідроген пероксид H_2O_2 складається з Гідрогену і Оксигену (H і O), мінерал кальцит $CaCO_3$ — з Кальцію, Карбону та Оксигену (Ca, C і O).

Кількісний (масовий) склад речовини показує, у якому масовому співвідношенні перебувають атоми елементів, що утворюють ту чи іншу сполуку.

Для гідрогену пероксиду кількісний склад описується таким співвідношенням мас:

$$m_H : m_O = 1 : 16$$

або, якщо масу речовини взято за 100 %, то

$$\omega(H), \% = \frac{1}{17} 100 = 5,9\%, \text{ і } \omega(O), \% = \frac{16}{17} 100 = 94,1\%.$$

Для кальциту — $m_{Ca} : m_C : m_O = 40 : 12 : 48$,

або у масових відсотках —

$$\omega(Ca), \% = \frac{40}{40+12+48} 100 = 40\%, \quad \omega(C), \% = \frac{12}{100} 100 = 12\%,$$

$$\text{і } \omega(O), \% = \frac{40}{100} 100 = 48\%.$$

Знаючи хімічну формулу речовини і мольну масу атомів (M) елементів, які входять до складу речовини, можна обчислити кількісний склад цієї речовини. У загальному випадку для речовини B_bC_c :

$$m_B : m_C = bM_B : cM_C.$$

Навпаки, виходячи з кількісного складу речовини і мольних мас атомів елементів, можна обчислювати мольне співвідношення $b : c$ елементів:

$$b : c = \frac{m_B}{M_B} : \frac{m_C}{M_C}.$$

Мольний склад характеризує мольне співвідношення $b : c$ атомів у речовині

Виходячи із мольного складу, можна записати найпростішу (емпіричну) формулу речовини. Для кальциту відношення індексів, які вказують на мольне співвідношення атомів різних елементів у його формулі $\text{Ca}_x\text{C}_y\text{O}_z$, буде

$$x : y : z = 1 : 1 : 3.$$

У цьому випадку мольний склад відповідає дійсній будові взятої речовини, в якій на один складний йон $[\text{CO}_3]^{2-}$ припадає один йон Ca^{2+} . У випадку ж гідрогену пероксиду (H_xO_y) мольний склад ($x : y = 1 : 1$) веде до найпростішої формули HO , яка відрізняється від дійсної. Для речовин з молекулярною будовою, у разі виведення їхньої істинної (молекулярної) формули, потрібно, крім найпростішого мольного співвідношення елементів, знати мольну масу (M) речовини. Для гідрогену пероксиду експеримент дає величину $M = 34$ г/моль. Отже, для того, щоб істинна формула відповідала цьому значенню мольної маси, індекси x і y біля символів елементів потрібно подвоїти — H_2O_2 .

Приклад 2.1. Установіть найпростішу формулу сполуки хрому з киснем, в якій масова частка хрому сягає 68,4 % .

Позначимо мольне співвідношення Cr і O в найпростішій формулі через x і y відповідно (Cr_xO_y). Тоді:

$$x : y = \frac{m_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}}} : \frac{m_{\text{O}}}{M_{\text{O}}} = \frac{68,4}{52} : \frac{31,6}{16} = 1,32 : 1,98.$$

Розділивши обидва числа на найменше з них, тобто на 1,32, матимемо:

$x : y = (1,32/1,32) : (1,98/1,32) = 1 : 1,5$. Подвоївши обидва члени, матимемо

$x : y = 2 : 3$, і отже, найпростіша формула оксиду буде Cr_2O_3 .

Закон сталості складу

Дослідження, які здійснювали вчені у XVIII ст., давали підстави вважати, що якісний і кількісний склад різних хімічних сполук завжди є сталими. Узагальнюючи цей величезний експериментальний матеріал,

французький учений Ж. Пруст сформулював *закон сталості складу* речовин (1799):

Кожна хімічна сполука має сталі якісний і кількісний складу незалежно від способу та умов и отримання. Цей закон перебуває у цілковитій відповідності з атомістичною теорією Дальтона.

Закон кратних відношень Дальтона.

Беручи до уваги відомості про кількісні складу різних сполук, утворених двома елементами, та виходячи з власних атомістичних уявлень, англійський хімік Д. Дальтон сформулював *закон кратних відношень* (1803):

Якщо два елементи утворюють між собою кілька сполук, то на одну й ту саму кількість одиниць маси одного елемента припадають такі кількості одиниць маси іншого елемента, які співвідносяться між собою як невеликі цілі числа.

Наприклад, Нітроген з Оксигеном утворює п'ять оксидів — N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 і N_2O_5 . У цих сполуках кількості одиниць маси Оксигену, що припадають на певну кількість одиниць маси нітрогену, співвідносяться між собою як

$$\begin{aligned} & \frac{m_N(N_2O)}{m_O(N_2O)} : \frac{m_N(NO)}{m_O(NO)} : \frac{m_N(N_2O_3)}{m_O(N_2O_3)} : \frac{m_N(NO)}{m_O(NO)} : \frac{m_N(N_2O_5)}{m_O(N_2O_5)} = \\ & = \frac{1}{(16/28)} : \frac{1}{(16/14)} : \frac{1}{(48/28)} : \frac{1}{(32/14)} : \frac{1}{(80/28)} = \\ & = \frac{1}{0,57} : \frac{1}{1,14} : \frac{1}{1,71} : \frac{1}{2,28} : \frac{1}{2,85} = \frac{7}{4} : \frac{7}{8} : \frac{7}{12} : \frac{7}{16} : \frac{7}{20}. \end{aligned}$$

Дальтоніди і бертоліди. Хімічні матеріали.

На початку XIX ст. між Ж. Прустом і К. Бертолле розгорнулася дискусія, в якій Пруст відстоював свій погляд про те, що всі хімічні сполуки, незалежно від способу їхнього отримання, завжди мають сталий склад. Бертолле, який мав протилежну думку, хоч і був переможений у цій суперечці, все ж, як з'ясувалося, для багатьох сполук виявилася правильною

саме його позиція, яку тільки через одне століття було переконливо підтверджено працями М. Курнакова. Закон сталості складу речовини справджується тільки для молекулярних речовин. Так, наприклад, гази (амоніак (NH_3), гідроген хлорид (HCl), карбон(IV) оксид тощо), рухливі рідини (вода, спирт, бензен тощо) та тверді тіла, які легко топляться (крига, кристалічний карбон (IV) оксид, більшість органічних речовин — цукор, нафталін тощо), тобто сполуки, в яких структурними одиницями є окремі молекули, характеризуються сталим складом. Якщо молекулярна сполука утворюється із реагентів А і В, то вона завжди описується складом A_aB_b . Для молекулярних сполук справджується як закон сталості складу Пруста, так і закон кратних відношень Дальтона. Через це Курнаков дав назву цим сполукам- **дальтоніди**. Натомість, сполуки, для яких ці закони не справджуються, були названі **бертолідами**. Якщо сполуки типу АВ складаються з окремих атомів чи йонів, послідовно сполучених між собою, то виникає атомна чи іонна структура (кристалічні оксиди, сульфідиди, нітриди, фосфідиди, карбідиди, боридиди тощо) (рис. 2.2, а). В атомних чи іонних кристалічних структурах неможливо відокремити поодинокі молекули АВ, тому такого типу сполуки можуть мати змінний склад, який описується формулою $\text{A}_{a+x}\text{B}_{b+y}$. Наприклад, хімічний склад кристалічного титан (II) оксиду може відповідати формулі $\text{Ti}_{1,2}\text{O}$, або $\text{TiO}_{1,2}$. У структурі цього оксиду в першому випадку на 12 атомів Титану припадає 10 атомів Оксигену, тоді як у другому випадку — все навпаки. Будь-котре реальне кристалічне тіло (тверда фаза) з атомною або йонною структурою може мати дефекти. Дефекти виникають у процесі росту кристалів. Типи дефектів кристалічних структур схематично зображено на рис. 2.2. Коли при утворенні твердої фази не всі вузли кристалічної ґратки заселяються атомами, тоді в структурі з'являються **вакансії** і виникають **дефектні структури** (рис. 2.2, б). Склад сполуки буде відрізнятись від стехіометричного так само, як A_{1-x}B від АВ. Уразі близькості розмірів атомів А і В і надлишкової кількості атомів В

виникають *дефектні структури заміщення*, які описуються хімічним складом $A_{1-x} B_{1+x}$ (рис. 2.2, в). Якщо розміри атомів одного з реагентів, наприклад В, будуть такими, що це дасть їм змогу втілитися у міжвузля кристалічної ґратки, тоді виникають *дефектні структури втілення*, складу AB_{1+x} (рис. 2.2, з). У природі не існує абсолютно чистих речовин. Усі речовини, навіть "хімічно чисті", завжди містять певну кількість домішок. Часто незначна кількість домішок сторонніх атомів або молекул може істотно вплинути на властивості речовини. Наприклад, атоми Хрому, які проникли у кристалічну ґратку корунду (Al_2O_3) у кількостях $-0,03\%$, перетворюють корунд на рубін, а германій за наявності навіть десятитисячної частки домішок перестає виявляти напівпровідникові властивості.



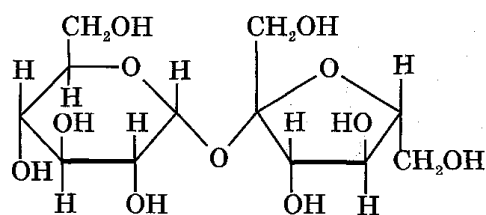
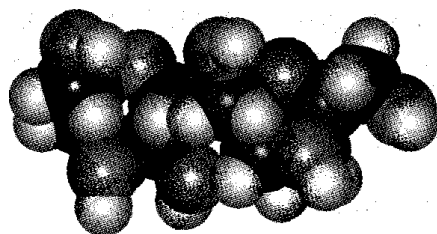
Молекула амоніаку, NH_3



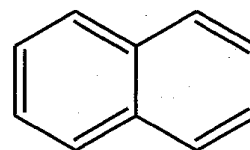
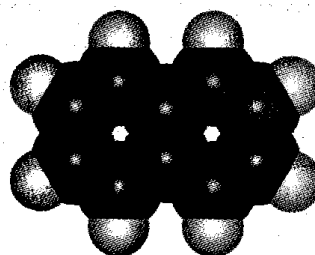
Молекула гідрогену хлориду, $H-Cl$



Молекула карбон(IV) оксиду, $O=C=O$



Молекула цукрози, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (цукор)



Молекула нафтену, $C_{10}H_8$ (нафталін)

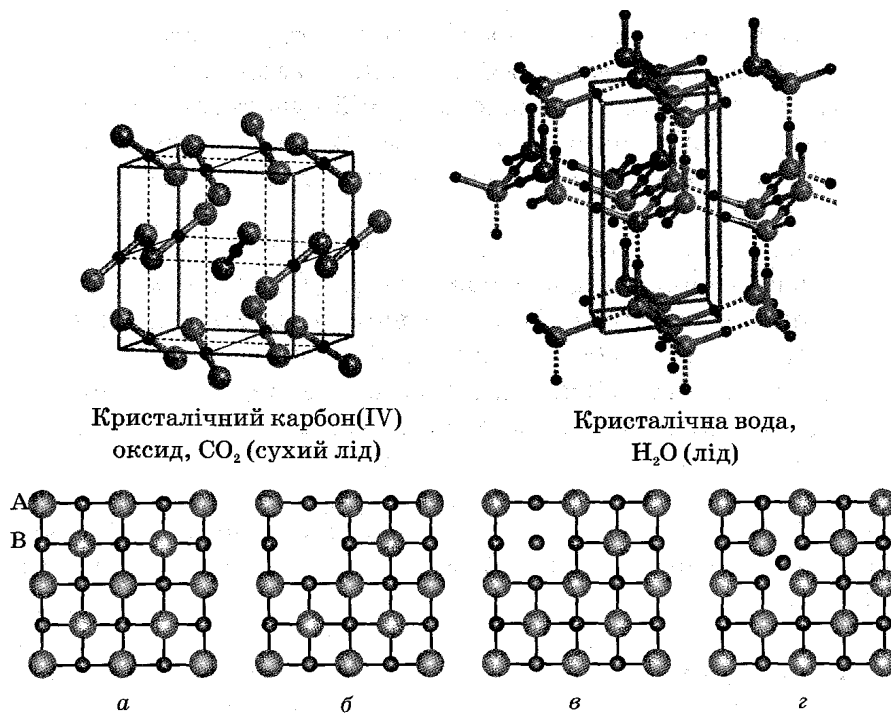


Рис. 2.2. Схематичне зображення дефектів кристалічної структури бінарної сполуки АВ: а — структура без дефектів; б — структура “віднімання”; в — структура “заміщення”; г — структура “втілення”

Речовини, властивості яких визначаються наявністю домішок, називаються *матеріалами*. Домішки можуть підсилювати або послаблювати ті чи інші властивості матеріалів. Дуже часто наявність домішок поліпшують властивості матеріалів, а в деяких випадках навіть надають матеріалам нових цінних якостей, яких раніше не було у базових речовин. Для надання виробам потрібних властивостей до вихідної речовини спеціально вводять певну кількість інших речовин.

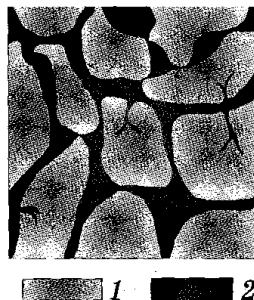


Рис. 2.3. Структура спеченого алюмінієвого порошку (САП):
1 — метал;
2 — оксид металу

Виготовлені матеріали часто описують дуже складними формулами і, що характерно, мають складну будову. Для прикладу, розглянемо будову неорганічного матеріалу — спеченого алюмінієвого порошку (САП). На відміну від "чистого" алюмінію, САП характеризується підвищеною жаростійкістю і міцністю, але, разом з тим, залишається електропровідним матеріалом. Це зумовлено комірчастою структурою (рис. 2.3). Жаростійкість забезпечує Al_2O_3 , який розтоплюється при високій температурі ($>2000\text{ }^\circ\text{C}$). З алюмінію оксиду формується міцний каркас, який дуже тонким шаром (до 100 Å) вкриває окремі зерна металевого алюмінію, між якими де-не-де зберігається безпосередній контакт. САП започаткував створення низки кераміко-металевих матеріалів, так званих *керметів*, які характеризуються неабиякою міцністю, жаростійкістю і високою температурою топлення. Кермети отримують пресуванням і спіканням суміші перетертого на порошок металу (наприклад, берилію, магнію або цирконію) з його оксидом (карбідом, боридом, сульфідом чи нітридом). Дедалі ширше застосовуються інші матеріали — *ситали* (від слів "скло" і "кристал") — спеціально виготовлені "закристалізовані" стекла. Ситали характеризуються підвищеною міцністю, твердістю, хімічною стійкістю, високою температурою розм'якшення (до $1500\text{ }^\circ\text{C}$), вони стійкі до різких перепадів температур. Ситали утворюються під час введення до розтопленого скла спеціальних домішок (дрібнозернистих порошоків шляхетних металів, міді, титан (IV) оксиду тощо). Окремі зерна цих домішок стають своєрідними осередками кристалізації скла, довкола яких і відбувається ріст кристалів скла після охолодження розтопу.

Еквівалент

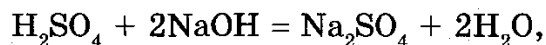
Кількісні обчислення реагентів завжди здійснюються на основі рівнянь хімічних реакцій. Якщо вихідні речовини В і С утворюють продукт Б, тоді маси реагентів відповідно до рівняння реакції



перебувають між собою у такому кількісному співвідношенні:

$$m_B : m_C : m_D = bM_B : cM_C : dM_D.$$

Приклад 2.2. Обчисліть масу сульфатної кислоти (H_2SO_4), яку потрібно взяти, для нейтралізації 20 г NaOH. Згідно з рівнянням реакції



1 моль кислоти нейтралізує 2 моль лугу, тоді:

$$m_{H_2SO_4} : m_{NaOH} = 1M_{H_2SO_4} : 2M_{NaOH}.$$

Звідси знаходимо масу сульфатної кислоти ($m(H_2SO_4)$):

$$m_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4} \cdot m_{NaOH}}{2M_{NaOH}} = \frac{98 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}) \cdot 20 \text{ (г)}}{2 \cdot 40 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1})} = 24,5 \text{ г.}$$

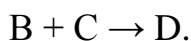
Закон еквівалентів

Утім, відношення мас реагуючих речовин простіше обчислювати не за мольними масами речовин, помноженими на коефіцієнти, які взяті з рівнянь реакцій, а за відношенням мольних мас еквівалентів (E_m) речовин, керуючись при цьому законом еквівалентів. Закон еквівалентів формулюється так:

Маси реагуючих речовин співвідносяться між собою як мольні маси еквівалентів цих речовин, тобто

$$m_B : m_C : m_D = E_{m(B)} : E_{m(C)} : E_{m(D)}$$

Здійснюючи кількісні обчислення реагентів за законом еквівалентів, у рівняннях реакцій вказують лише вихідні і кінцеві речовини з коефіцієнтами, що дорівнюють одиниці, тобто подають схему процесу:



Виникає природне запитання: як визначають мольну масу еквівалента речовин, і, взагалі, що таке еквівалент?

Еквівалент елементів і речовин

Поняття про еквівалент увів у хімію І. В. Ріхтер ще 1793 р. Для здійснення кількісних обчислень простих і складних речовин, які вступають у реакцію, потрібно знати відношення, в яких сполучаються їхні маси, тобто треба мати інформацію про "сполучні маси" — *еквіваленти* елементів або речовин. Під поняттям сполучної маси (еквівалента) будь-якої речовини розуміють таку її кількість, яка сполучається з 1,0078 г водню чи 8 г кисню або заміщає такі самі кількості атомів Н чи О в хімічних реакціях. Наприклад, у таких сполуках, як HCl, H₂O, NH₃ і CH₄, один атом Cl, O, N чи C сполучається відповідно з 1, 2, 3 і 4 атомами Н. Тобто кожен з атомів перелічених елементів утворює з атомами Н різну кількість хімічних зв'язків, або виявляє різну хімічну силу — *валентність* (від лат. *valens* — той, що має силу). Валентність елемента (*z*) відображає кількість хімічних зв'язків, які утворює атом елемента у речовині. Звідси, еквіваленти елементів Cl, O, N і C (виражені в а. о. м.) відповідно становитимуть:

$$E_{\text{Cl}} = \frac{35,5}{1} = 35,5, \quad E_{\text{O}} = \frac{16}{2} = 8, \quad E_{\text{N}} = \frac{14}{3} = 4,7 \quad \text{і} \quad E_{\text{C}} = \frac{12}{4} = 3.$$

У загальному ж випадку еквівалент елемента визначають як

$$E_{\text{елемента}} = \frac{A_r}{z}.$$

З цих прикладів видно, що еквівалент елемента дорівнює або відносній атомній масі цього ж елемента, або менший за неї у ціле число разів. Тобто можна записати:

$$E_{\text{елемента}} = f_{\text{екв}} \cdot A_r; \quad f_{\text{екв}} = \frac{1}{z},$$

де $f_{\text{екв}}$ — *фактор еквівалентності* ($f \leq 1$); z — *валентність елемента*.

У реальних хімічних процесах у реакцію вступають конкретні хімічні речовини, а не хімічні елементи. Тому еквівалент будь-якої хімічної речовини визначають як суму еквівалентів окремих елементів. Наприклад, для хімічної сполуки складу $B_x C_c$ —

$$E_{B_b C_c} = E_B + E_C.$$

Принадгдно зазначимо, що вiдносну молекулярну масу речовини $B_b C_c$ визначають за спiввiдношенням

$$M_{r(B_b C_c)} = bA_{r(B)} + cA_{r(C)},$$

Подаємо сучасне формулювання поняття еквiвалента:

Еквiвалентом називається реальна або умовна частинка речовини, яка в реакцiях йонного обмiну рiвноцiнна (еквiвалентна) одному йону Гiдрогену, або в окисно-вiдновних реакцiях — одному електрону.

Мольна маса еквiвалента

Еквiвалент речовини теж виражають в а. о. м. Однак якщо еквiвалент речовини виразити у грамах, то це вiдповiдатиме одному молю еквiвалента цiєї речовини. Масу одного моля еквiвалента речовини називають *мольною масою еквiвалента* (E_m) i виражають у г/моль. Мольна маса еквiвалента будь-якої речовини дорiвнює добутку фактора еквiвалентностi на її мольну масу:

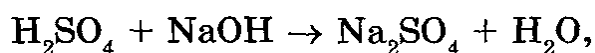
$$E_m = f_{\text{екв}} \cdot M \quad (f_{\text{екв}} \leq 1).$$

Для визначення E_m простих та складних речовин використовують формули:

— для простих речовин (B_n):	$E_{m(B_n)} = \frac{M_{(B_n)}}{n \cdot z},$	$f_{\text{екв}} = \frac{1}{n \cdot z};$
— для оксидiв ($B_n O_m$):	$E_{m(B_n O_m)} = \frac{M_{(B_n O_m)}}{n \cdot z}, \quad (m = z),$	$f_{\text{екв}} = \frac{1}{n \cdot z};$
— для кислот ($H_n A_c$):	$E_{m(H_n A_c)} = \frac{M_{(H_n A_c)}}{n_{(H)}},$	$f_{\text{екв}} = \frac{1}{n_{(H)}};$
— для основ $Me(OH)_n$:	$E_{m(Me(OH)_n)} = \frac{M_{(Me(OH)_n)}}{n_{(OH)}},$	$f_{\text{екв}} = \frac{1}{n_{(OH)}};$
— для солей $Me_n (Ac)_m$:	$E_{m(Me_n (Ac)_m)} = \frac{M_{(Me_n (Ac)_m)}}{n \cdot z}, \quad (m = z),$	$f_{\text{екв}} = \frac{1}{n \cdot z}$

де 2 — валентність елемента; n і m — індекси в формулах сполук; $n_{(ц)}$ і $n_{(OH)}$ — основність кислоти і кислотність основи відповідно; Ac — кислотний залишок; Me — метал.

За допомогою закону еквівалентів обчисліть масу сульфатної кислоти (H_2SO_4), яку потрібно взяти для нейтралізації 20 г $NaOH$. Згідно зі схемою реакції



1 моль еквівалентів кислоти нейтралізує 1 моль еквівалентів лугу, тоді

$$m_{H_2SO_4} : m_{NaOH} = E_{m(H_2SO_4)} : E_{m(NaOH)}.$$

Оскільки мольна маса еквівалента сульфатної кислоти ($\cdot E_{m(H_2SO_4)}$) визначається як

$$E_{m(H_2SO_4)} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98 \text{ (Г/МОЛЬ)}}{2} = 49 \text{ (Г/МОЛЬ)},$$

а натрію гідроксиду ($E_{m(NaOH)}$) як

$$E_{m(NaOH)} = \frac{M_{NaOH}}{1} = 40 \text{ Г/МОЛЬ},$$

маса $m_{H_2SO_4}$ становитиме

$$m_{H_2SO_4} = \frac{E_{m(H_2SO_4)} m_{NaOH}}{E_{m(NaOH)}} = \frac{49 \text{ (Г} \cdot \text{МОЛЬ}^{-1}) \cdot 20 \text{ (Г)}}{40 \text{ (Г} \cdot \text{МОЛЬ}^{-1})} = 24,5 \text{ г.}$$

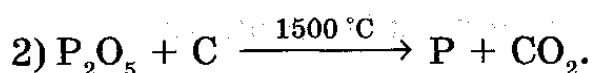
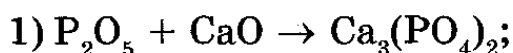
Мольні маси еквівалентів речовин для кожної конкретної реакції визначаються окремо. Усі хімічні реакції можна умовно поділити на дві групи:

- а) реакції, під час перебігу яких змінюється ступінь окиснення деяких хімічних елементів (окисно-відновні реакції);
- б) реакції, які не супроводжуються зміною ступеня окиснення хімічних елементів. (Ступінь окиснення хімічного елемента — це умовна величина, яка показує заряд атома елемента у сполуці за умови, що всі зв'язки в ній вважаються йонними). В окисно-відновних реакціях мольну масу еквівалента речовини визначають так:

$$E_m = \frac{M}{e^-}, \quad f_{\text{екв}} = \frac{1}{e^-},$$

де e^- — кількість електронів, яку формально приєднує окисник (або віддає відновник) під час перебігу окисно-відновної реакції.

Приклад 2.4. Обчисліть мольну масу еквівалента фосфор(V) оксиду в реакціях, які належать до двох різних груп: 1) реакції сполучення; 2) окисно-відновної реакції:



У першій реакції для утворення 2 моль PO_4^{3-} потрібно, щоб 1 моль P_2O_5 приєднав 3 моль атомів Оксигену, або, що те саме, 6 моль еквівалентів

Оксигену (бо $E_{\text{O}} = \frac{A_{r(\text{O})}}{2}$, $A_{r(\text{O})} = 2E_{\text{O}}$. Тому в першій реакції

$$E_{m(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{M_{(\text{P}_2\text{O}_5)}}{6} = \frac{142 \text{ (г/моль)}}{6} = 23,7 \text{ г/моль.}$$

У другій реакції фосфор змінює свій ступінь окиснення від +5 до 0, тобто в процесі відновлення кожен з двох атомів Фосфору у сполучі P_2O_5 приєднує по 5 електронів, а разом два атоми P — 10 електронів. Тому в цій реакції

$$E_{m(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{M_{(\text{P}_2\text{O}_5)}}{10} = \frac{142 \text{ (г/моль)}}{10} = 14,2 \text{ г/моль.}$$

Концентрація речовин

Уже йшлося про те, що в природі абсолютно чистих речовин не існує. Ось чому, здійснюючи кількісні обчислення реагентів, завжди треба пам'ятати, що для хімічних процесів беруть і в результаті процесу отримують не "абсолютно чисті" речовини, а реальні, до певної міри занечищені речовини. В обчисленнях треба враховувати вміст (концентрацію) домішок у речовині. Вміст сторонніх домішок у речовині можна виражати через її *чистоту, концентрацію* чи *парціальний тиск* (для газів). За збільшенням

ступеня чистоти розрізняють "чисті" (ч.), "чисті для аналізу" (ч. д. а.), "хімічно чисті" (х. ч.) та "особливо чисті" (ос.ч) речовини. Якщо речовина перебуває у твердому або рідкому стані і містить незначну кількість домішок, то вміст речовини виражають масовими частками (ω):

$$\omega(\%) = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{речовини}} + m_{\text{домішки}}} \cdot 100\% .$$

Іноді для рідин використовують *об'ємні частки* (φ), тобто відносний вміст речовини в об'ємі усїєї рідини:

$$\varphi(\%) = \frac{V_{\text{речовини}}}{V_{\text{речовини}} + V_{\text{домішки}}} \cdot 100\% .$$

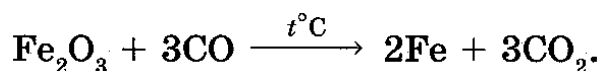
Якщо речовина забруднена певною кількістю домішок (a %), тоді її треба

брати у $\frac{100}{100-a}$ разів більше, ніж впливає з обчислень, тобто

$$m_{\text{забрудненої речовини}} = \frac{100}{100-a} m_{\text{речовини}} .$$

Приклад 2.5. Яку масу заліза можна отримати з 2 т залізної руди, якщо масова частка Fe_2O_3 в руді 94 % ?

В основі промислового способу отримання заліза з руди покладено реакцію



У руді міститься 6 % домішок. Тоді маса чистого Fe_2O_3 в руді становитиме:

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(\text{т}) = \frac{100-a}{100} \cdot m_{\text{руди}}(\text{т}) = \frac{100-6}{100} \cdot 2 = 1,88 \text{ т} .$$

Використовуючи відоме співвідношення $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} : m_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} : 2M_{\text{Fe}}$ знаходимо:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{1,88 \cdot 2 \cdot 56}{160} = 1,31(\text{т}) .$$

Отже, із 2 т залізної руди, забрудненої 6 % домішок, отримують 1,31 т заліза.

Способи вираження концентрації розчинів

Уміст речовини в розчинах виражають через її концентрацію. Вміст речовини можна відносити як до маси розчину або до маси розчинника, так і до об'єму розчину. Розглянемо перелічені способи вираження концентрації розчинів. *Масова частка* (ω) показує, скільки одиниць маси (здебільшого грамів) розчиненої речовини ($m_{\text{речовини}}$) міститься у **100** одиницях маси (Γ) розчину ($m_{\text{розчину}}$):

$$\omega(\%) = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} \cdot 100 \% = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{речовини}} + m_{\text{розчинника}}} \cdot 100 \%,$$

або якщо масу розчину визначають за його об'ємом (V) і густиною (ρ), тоді

$$\omega(\%) = \frac{m_{\text{речовини}}}{\rho \cdot V_{\text{розчину}}} \cdot 100 \%$$

Молярність (C_m або m) показує, скільки молів речовини (ν_M) розчинено в 1 кг розчинника:

$$C_m = \frac{\nu_M \cdot 1000}{m_{\text{розчинника}}} = \frac{m_{\text{речовини}} \cdot 1000}{M_{\text{речовини}} \cdot m_{\text{розчинника}}}$$

Мольна частка (%) — це відношення кількості молів речовини до загальної кількості молів усіх компонентів суміші. Розчин може складатися щонайменше з двох компонентів: розчинника і розчиненої речовини. Вважається, що коли символ має індекс 1, то це стосується розчинника, індекс 2 — розчиненої речовини. Тоді мольна частка розчиненої речовини (χ_2) визначатиметься як

$$\chi_2 = \frac{\nu_{M_2}}{\nu_{M_2} + \nu_{M_1}}$$

Оскільки $\nu = \frac{m}{M}$, то

$$\chi_2 = \frac{m_2/M_2}{(m_1/M_1) + (m_2/M_2)}$$

Цей спосіб вираження концентрацій найчастіше використовують для характеристики мольного складу суміші, який показує, співвідношення в

суміші усіх її компонентів. З мольними частками тісно пов'язана інша характеристика розчину — *сольватне число* (s), яке показує, скільки молів розчинника припадає на один моль розчиненої речовини (ν_2):

$$s = \frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

Для водних розчинів це число називається *гідратним* (n). *Молярність* (C або M) показує, яка кількість молів розчиненої речовини міститься у 1 л розчину:

$$C_M = \frac{\nu_M \cdot 1000}{V_{\text{розчину}}} = \frac{m_{\text{р-речовини}} \cdot 1000}{M_{\text{р-речовини}} \cdot V_{\text{розчину}}}.$$

Молярна концентрація еквівалента (C_N) показує, яка кількість молів еквівалентів (ν_e) розчиненої речовини міститься в 1л розчину:

$$C_N = \frac{\nu_E}{V_{\text{розчину}}} = \frac{m_{\text{р-речовини}}}{E_{\text{р-речовини}} \cdot V_{\text{розчину}}}.$$

Титр (T) показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1 мл розчину:

$$T = \frac{m_{\text{р-речовини}}}{V_{\text{розчину}}}.$$

Спосіб вираження концентрації через титр практикується здебільшого в аналітичній хімії, коли вміст речовини в одному з розчинів визначається шляхом поступового додавання до нього іншого (робочого) розчину, доки не припиниться реакція. Концентрація робочого розчину визначається через титр, а сама операція називається *титруванням*. Часто виникає потреба виразити концентрацію розчину одного виду через інший. У таких перерахунках зв'язувальною ланкою може бути маса розчиненої речовини як величина, стала для однієї і тієї ж кількості розчину. Звісно, що для здійснення таких перерахунків часто потрібно знати густину розчину, бо кількість розчиненої речовини може бути віднесено як до об'єму розчину, так і до його маси (або маси розчинника).

Приклад 2.6. Виразіть концентрацію 20 % водного розчину H_2SO_4 усіма способами, які розглядалися вище.

Густина цього розчину (ρ) при 20 °С дорівнює 1,143 г/мл, молярна маса кислоти 98 г/моль, а води 18 г/моль. Для визначення молярності треба знати масу розчинника, який береться для розчинення певної кількості речовини. У 100 г заданого розчину міститься 20 г кислоти і, отже, 80 г розчинника, бо

$$m_1 = m_{\text{розчину}} + m_2.$$

Тоді

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} = \frac{20 \cdot 1000}{98 \cdot 80} = 2,55 \text{ м.}$$

Молярну частку речовини шукають, виходячи з мас розчиненої речовини і розчинника:

$$\chi_2 = \frac{m_2/M_2}{(m_1/M_1) + (m_2/M_2)} = \frac{20/98}{(80/18) + (20/98)} = 0,0439.$$

Гідратне число цього розчину становитиме

$$h = \frac{v_1}{v_2} = \frac{80/18}{20/98} = 21,78.$$

Для обчислення молярності і нормальності треба знати масу розчиненої речовини в 1л розчину. Цю масу знаходимо з формули

$$\omega(\%) = \frac{m_2}{\rho \cdot V_{\text{розчину}}} \cdot 100 \%, \text{ звідси } m_2 = \frac{\omega(\%) \cdot \rho \cdot V_{\text{розчину}}}{100 \%} = \frac{20 \cdot 1,143 \cdot 1 \cdot 1000}{100} = 228,6 \text{ г.}$$

Тоді молярність або молярна концентрація еквівалента відповідно дорівнюватимуть:

$$C_M = \frac{m_2}{M_2 \cdot V_{\text{розчину}}} = \frac{228,6}{98 \cdot 1} = 2,33 \text{ М} \quad \text{і} \quad C_N = \frac{m_2}{E_2 \cdot V_{\text{розчину}}} = \frac{228,6}{49 \cdot 1} = 4,66 \text{ н.}$$

Титр розчину знаходять так:

$$T = \frac{m_2}{V_{\text{розчину}}} = \frac{228,6}{1000} = 0,229 \text{ г/мл.}$$

Парціальний тиск газу

Уміст газів у газовій суміші можна знаходити за допомогою парціального тиску (p), якщо відомий загальний тиск газу. Для суміші газів справджується закон парціальних тисків Дальтона (1801):

Загальний тиск (P) суміші газів складається із суми тих індивідуальних тисків (p), який міг би створювати кожен з його компонентів, якщо б він один за однакової температури заповнював весь об'єм газової суміші

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Оскільки загальна кількість молів усіх компонентів у суміші газу складається з кількості молів кожного компонента:

$$v_M = v_{M_1} + v_{M_2} + v_{M_3} + \dots,$$

то тиск газу в сталому об'ємі буде пропорційний кількості його молів. Отже, для будь-якого компонента його парціальний тиск (p_i) у стільки ж разів буде менший від загального тиску суміші, у скільки разів кількість його молів (v_{M_i}) буде меншою за сумарну кількість молів у суміші:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{v_{M_i}}{v_M} = \chi_i.$$

Тоді

$$p_i = P \cdot \chi_i.$$

Приклад 2.7. Змішали 3 л CO_2 , 4 л O_2 і 6 л N_2 . До змішування тиск CO_2 , O_2 і N_2 становив відповідно 96, 108 і 90,6 кПа. Загальний об'єм суміші 10 л. Яким буде загальний тиск суміші?

Спочатку знаходимо, які будуть парціальні тиски окремих газів після змішування:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{96 \text{ кПа} \cdot 3 \text{ л}}{10 \text{ л}} = 28,8 \text{ кПа}; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{108 \cdot 4}{10} = 43,2 \text{ кПа}; \quad p_{\text{N}_2} = \frac{90,6 \cdot 6}{10} = 54,4 \text{ кПа}.$$

Тоді загальний тиск суміші газів становитиме:

$$P = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} = 28,8 + 43,2 + 54,4 = 126,4 \text{ кПа}.$$

Таким чином, знаючи парціальний тиск газу, можна легко визначити його вміст у газовій суміші через мольні частки. Однак для кількісних обчислень реагентів зручніше мати справу з об'ємом газу, бо цю величину легше виміряти. Оскільки об'єм газу залежить від тиску, температури та інших чинників, у обчисленнях потрібно керуватися об'єднаним законом газового стану, про що йтиметься в наступному підрозділі.

Закони газового стану

Зібравши у замкнуту посудину будь-який газ, можна виміряти його масу, об'єм, тиск на стінки посудини, в'язкість, температуру, теплопровідність тощо. Неважко також виміряти швидкість ефузії (витік) газу через отвір у посудині і швидкість, з якою один газ дифундує в інший. Усі ці властивості взаємопов'язані між собою та їх легко можна пояснити за допомогою досить простої молекулярно-кінетичної теорії, заснованої на припущенні, що гази складаються із частинок, які перебувають у безперервному й безладному русі. Слово "газ" походить від грецького слова *хаос* — безлад. У молекулярно-кінетичній теорії розрізняють поняття *ідеального* і *реального* газів.

Ідеальний газ — це теоретична модель газу, в якому середня кінетична енергія частинок у багато разів перевищує середню потенціальну енергію взаємодії між частинками. У цій моделі частинки газоподібної речовини розглядаються як геометричні точки, які не мають об'єму і не взаємодіють одні з одними (тобто їхні зіткнення є абсолютно пружними). Натомість у *реальних* газах частинки (атоми, молекули) характеризуються власним об'ємом, а їхні зіткнення супроводжуються частковими втратами на тертя (тобто не є цілковито пружними). Реальні гази добре описуються моделлю ідеальних газів, якщо вони є достатньо розрідженими. У рамках моделі

ідеального газу об'єм газу (V) залежить від умов, у яких він перебуває: тиску (P), температури (T) і кількості речовини (ν_M), тобто $V = f_1(P)f_2(T)f_3(\nu_M)$.

Закон Бойля—Маріотта

Функціональну залежність об'єму газу від тиску при сталій температурі було показано у відомому законі Бойля—Маріотта (1662):

При сталій температурі об'єм сталої кількості газу обернено пропорційний його тискові.

Дослід, який виконав Роберт Бойль для виявлення цієї залежності, зображено на рис. 2.4: ртуть затиснула невелику кількість повітря в запаяному кінці зігнутої трубки (рис. 2.4, а). Додавання малими порціями через відкритий кінець трубки ртуті зумовлює стискання цієї невеликої кількості повітря. Тиск, який чиниться на повітря в запаяній частині трубки, дорівнює сумі тисків атмосферного повітря і стовпчика ртуті висотою h (рис. 2.4, б). Аналізуючи отримані результати, Бойль звернув увагу на те, що для заданої кількості зразка газу при сталій температурі добутки кожного значення тиску і відповідного йому значення об'єму газу виявилися приблизно однаковими.

$$PV = \text{const} \text{ (при сталих } T \text{ і } \nu).$$

Це рівняння описує гіперболічну залежність між величинами P і V (рис. 2.5).

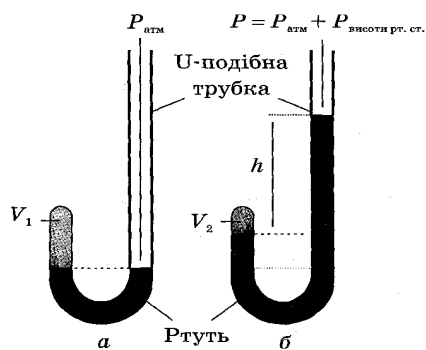


Рис. 2.4. Прилад Бойля для визначення залежності тиску газу від об'єму

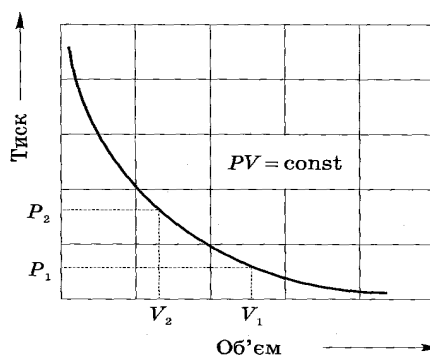


Рис. 2.5. Гіперболічна крива залежності P від V

Для зіставлення об'ємів і тисків одного і того ж зразка газу за різних умов (але при сталій температурі) закон Бойля—Маріотта зручно подавати у такій

формі: $P_1 V_1 = P_2 V_2$,

де індекси 1 і 2 відповідають двом різним умовам.

Приклад 2.8. За певної температури тиск газу, що заповнює посудину об'ємом 3л, становить 93,3 кПа. Яким стане тиск, якщо, не змінюючи температури, зменшити об'єм газу до 2,8 л?

Позначивши шуканий тиск через P_2 , запишемо

$$\frac{P_2}{93,3} = \frac{3}{2,8},$$

звідки

$$P_2 = \frac{93,3 \cdot 3}{2,8} = 100 \text{ кПа.}$$

Закон Гей-Люссака

Через майже сто років по тому, як Бойль вивів свій закон, французькі вчені Жозеф Луї Гей-Люссак і Жак Шарль вивчили вплив температури на зміну об'єму газу. Такі вимірювання неважко виконати за допомогою пристрою, зображеного на рис. 2.6. Прилад складається із запаяної з одного кінця маленької капілярної трубки і термометра, прикріплених до лінійки з поділками та занурених у склянку з гарячою олією. При поступовому нагріванні системи олія в капілярній трубці переміщується; при цьому через певні проміжки часу вимірюють довжину стовпчика повітря в капілярі і температуру. Для трубки зі сталим внутрішнім діаметром довжина стовпчика повітря буде мірою його об'єму. Результати експерименту у графічній формі зображено на рис. 2.7. Як видно, графік залежності об'єму газу від його температури при сталому тиску є прямою лінією. Екстраполяція цієї лінії в ділянку низьких температур показує, що графік перетинає температурну вісь

у точці, яка відповідає $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$. Закон Гей-Люссака записують у вигляді математичного співвідношення

$$V = c(t + 273),$$

де V — об'єм зразка газу; t — його температура за шкалою Цельсія, а c — коефіцієнт пропорційності.

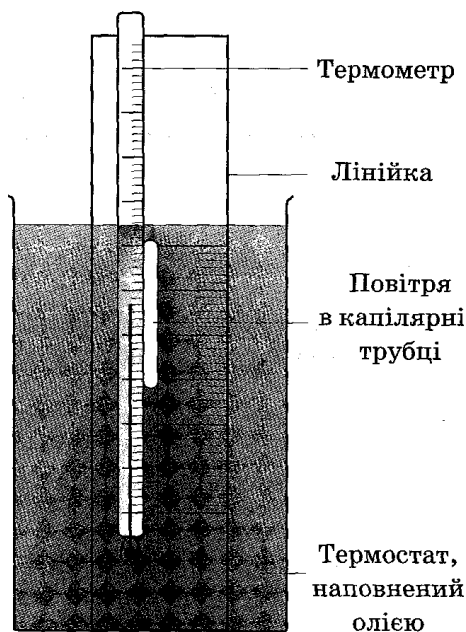


Рис. 2.6. Експериментальне визначення співвідношення між об'ємом і температурою газу

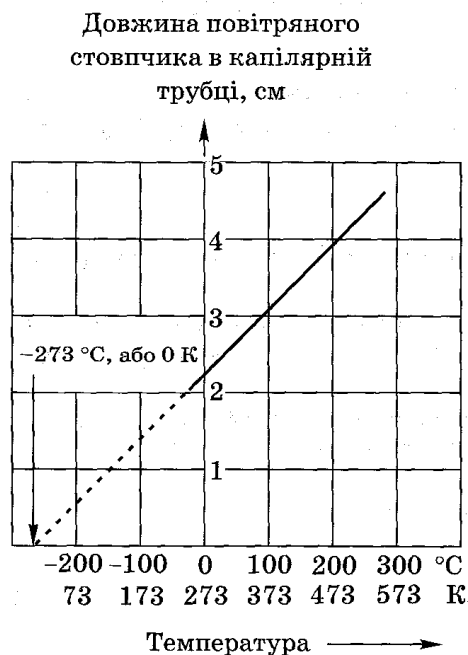


Рис. 2.7. Графік залежності об'єму газу від його температури

Згодом У. Томсон (з 1892 р. лорд Кельвін) зробив припущення, що температура $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ є абсолютним мінімумом температур. Температури, нижчої за цю позначку, неможливо досягнути. Нині вчені користуються абсолютною шкалою температур Кельвіна, в якій $0\text{ K} = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, а $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$. З урахуванням шкали Кельвіна закон Гей-Люссака набуває вигляду

$$V = cT \quad (\text{при сталих } P \text{ і } V),$$

де T — температура в абсолютній шкалі Кельвіна ($T = t + 273,15$); V — об'єм газу, який відповідає заданій температурі. Отже, закон Гей-Люссака формулюється так:

При сталому тиску об'єм заданої кількості газу прямо пропорційний його абсолютній температурі.

Для зіставлення об'ємів і температур одного і того ж зразка газу закон Гей-Люссака зручно подавати у такій формі:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ або } \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Приклад 2.9. При 27 °С об'єм газу дорівнює 600 мл. Який об'єм матиме газ при 57 °С, якщо тиск залишатиметься сталим?

Позначимо шуканий об'єм через V_2 , а відповідну йому температуру через T_2 .

За умовою задачі

$$V_1 = 600 \text{ мл}, T_1 = 27 + 273 = 300 \text{ К}; T_2 = 57 + 273 = 330 \text{ К}.$$

Підставляючи ці значення у вираз закону Гей-Люссака, матимемо:

$$\frac{600}{300} = \frac{V_2}{330},$$

звідки

$$V_2 = \frac{600 \cdot 330}{300} = 660 \text{ мл}.$$

Рівняння стану ідеального газу

Поєднуючи закони Бойля—Маріотта ($PV = \text{const}$) і Гей-Люссака ($\frac{V}{T} = \text{const}$), матимемо:

$$\frac{PV}{T} = \text{const} \text{ (при сталому } v \text{)}.$$

Це співвідношення часто записують в іншій формі:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}.$$

Це рівняння стану ідеального газу. Воно дає змогу обчислювати зміну об'єму при зміні температури і тиску. Якщо певна кількість газу має об'єм V_1 при T_1 і P_1 то можна знайти об'єм V_2 при T_2 і P_2 .

Приклад 2.10. При 25 °С і тиску 99,3 кПа певна кількість газу має об'єм 152 мл. Який об'єм матиме ця ж кількість газу при 0 °С і тиску 101,33 кПа?

Підставляючи ці значення в рівняння $V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{P_2 \cdot T_1}$ отримуємо:

$$V_2 = \frac{99,3 \cdot 152 \cdot (0 + 273)}{101,33 \cdot (25 + 273)} = 136,5 \text{ мл.}$$

Закон дифузії й ефузії газів (закон Грехема)

Коли між двома газами відсутня перегородка, то вони легко змішуються, тобто всі вони самочинно дифундують один в один, утворюючи однорідну (гомогенну) суміш. Відносні швидкості дифузії двох газів у третій, наприклад у повітря, залежать від їхньої густини. Томас Грехем (1829) встановив:

За однакових умов відносні швидкості дифузії газів обернено пропорційні квадратним кореням, узятим із густин цих газів

Для газів А і В закон Грехема записують так:

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}},$$

де v і ρ — відповідно, швидкості дифузії і густини газів А і В: Закон Грехема часто записують в іншій формі:

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B/V_m}{M_A/V_m}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}},$$

де M — мольна маса газу; V_m (мольний об'єм).

об'єм одного моля газу

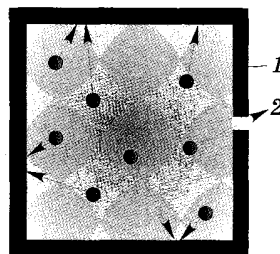


Рис. 2.8. Ефузія газів:
1 — посудина; 2 — отвір,
діаметр якого (1000 \AA)
значно менший, ніж від-
стань між молекулами газу

Ефузія — це витік газу у вакуум крізь дуже малий отвір (рис. 2.8). Для ефузії газів теж справджується закон Грехема. З практичної думки, значно легше зіставляти між собою швидкості ефузії газів, аніж швидкості дифузії.

Приклад 2.11. Крізь дуже малий отвір за 146 с у вакуум витікає 50 см³ газу А. Такий самий об'єм карбон(IV) оксиду за тих самих умов витікає за 115 с. Визначте мольну масу газу А.

За законом Грехема,

$$\frac{\text{Швидкість CO}_2}{\text{Швидкість А}} = \frac{50/115}{50/146} = \sqrt{\frac{M_A}{M_{\text{CO}_2}}};$$

$$(1,27)^2 = \frac{M_A}{44,0};$$

$$M_A = 71 \text{ г/моль.}$$

Закон Авогадро

Функціональний зв'язок між об'ємом газу і кількістю частинок речовини виявив Авогадро (1811):

В однакових об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул

$$v_1 = v_2 \text{ (при сталих } V, P \text{ і } T)$$

Із закону Авогадро випливає щонайменше три корисних наслідки, які стосуються кількісних обчислень:

— *1 моль будь-якого газу містить однакову кількість молекул (або атомів). Цю кількість було названо сталою Авогадро (N_A) —*

$$N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23};$$

— *різні гази, кожний з яких узятий у кількості 1 моль, за однакових умов матимуть однаковий об'єм, який після приведення до нормальних умов ($P_0 = 760 \text{ ммрт. ст.} = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ і $T_0 = 273,15 \text{ К}$) становитиме*

$$V_m = 22,414 \text{ л};$$

— маси однакових об'ємів різних газів відносяться між собою як мольні

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad (\text{при } V_1 = V_2)$$

Відношення мас однакових об'ємів двох різних газів називають відносною густиною першого газу за другим (D):

$$\frac{m_1}{m_2} = D = \frac{M_1}{M_2}.$$

Таким чином, можна визначати мольну масу першого газу, знаючи мольну масу другого газу і D). Зазвичай "газом порівняння" слугує водень або повітря, усереднена мольна маса якого наближається до 29 г/моль. Приклад 2.12. Густина газу за повітрям 1,52. Якою є мольна маса газу?

За умовою задачі $D_{\text{пов}} = \frac{M_{\text{газу}}}{29} = 1,52$, тоді знаходимо:

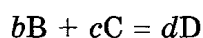
$$M_{\text{газу}} = 1,52 \cdot 29 = 44,08 \text{ г/моль.}$$

Закон об'ємних відношень

Закон Авогадро став основою для розуміння закону об'ємних відношень Гей-Люссака (1808):

Об'єми газів, які беруть участь у реакції, відносяться між собою як їхні коефіцієнти в рівнянні реакції

Цей закон використовують для кількісних обчислень реагентів у газоподібному стані. Нехай у реакції



речовини C і D — гази. Тоді, як ми вже знаємо, їхні маси пов'язані між собою співвідношенням

$$m_B : m_C : m_D = bM_B : cM_C : dM_D,$$

а об'єми — законом Гей-Люссака

$$V_C : V_D = c : d,$$

або

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{v_C}{v_D}.$$

Можна вивести і єдину формулу, яка б давала змогу знаходити відношення мас одних речовин (наприклад, В) до об'ємів інших — газоподібних (наприклад С і D), зведених до нормальних умов (н. у.):

$$m_B : V_C : V_D = bM_B : cV_m : dV_m.$$

Стехіометричні коефіцієнти b , c і d — ніщо інше, як кількість речовини.

Звідки

$$M = \frac{m}{v}; v = \frac{V}{V_m},$$

Тоді

$$M = \frac{m}{V} V_m = \rho V_m.$$

Мольний об'єм еквівалента

Відношення об'ємів газів, які реагують між собою, простіше обчислювати за відношенням *мольних об'ємів їхніх еквівалентів* (E_v) за законом еквівалентів, який записують так:

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{E_{v(C)}}{E_{v(D)}},$$

а також

$$\frac{m_B}{V_D} = \frac{E_{m(B)}}{E_{v(D)}}.$$

Отже, об'єм одного моля еквівалента газу за нормальних умов називається *мольним об'ємом еквівалента* (E_v) і визначається як

$$E_v = f_{\text{екв}} \cdot V_m \quad (f_{\text{екв}} \leq 1).$$

Для визначення E_v газоподібних речовин використовують формули:

$$\begin{array}{ll}
\text{— для простих речовин (B}_n\text{) —} & E_{V(B_n)} = \frac{V_m}{n \cdot z}; & f_{\text{екв}} = \frac{1}{n \cdot z}; \\
\text{— для оксидів (B}_n\text{O}_m\text{) —} & E_{V(B_nO_m)} = \frac{V_m}{n \cdot z}, (m = z); & f_{\text{екв}} = \frac{1}{n \cdot z}; \\
\text{— для гідридів (H}_n\text{B) —} & E_{V(H_nB)} = \frac{V_m}{n}; & f_{\text{екв}} = \frac{1}{n},
\end{array}$$

де z — валентність елемента; n і m — індекси в формулах сполук.

Рівняння Клапейрона - Менделєєва

Якщо в рівнянні стану ідеального газу врахувати закон Авогадро, можна вивести об'єднаний закон газового стану, який виражають формулою:

$$\frac{PV}{T} = \nu_M \frac{P_0 V_0}{T_0}.$$

Уже відомі нам значення P_0 , V_0 і T_0 дають змогу обчислити величину $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ яка називається *універсальною газовою сталою* (R). На цю величину не

впливають жодні чинники. Оскільки $R = \frac{P_0 V_0}{T_0}$, а $\nu_M = \frac{m}{M}$ матимемо

$$\frac{PV}{T} = \frac{m}{M} R.$$

Це — рівняння Клапейрона—Менделєєва (1874). Воно взаємопов'язує екстенсивні характеристики газу — його масу і об'єм і дає змогу легко перераховувати одне в інше при заданих тиску і температурі. Екстенсивні величини на відміну від інтенсивних (наприклад температури) пропорційні кількості речовини.

Універсальна газова стала

Числові значення R залежать від одиниць, якими вимірюють тиск і об'єм газу. Якщо P і V вимірюють відповідно в міліметрах ртутного стовпчика (мм рт. ст.) і в мілілітрах (мл), то $R = 62\,360$ (мм рт. ст. • мл)/(град • моль), якщо — в атмосферах (атм) і в літрах (л), то

$R = 0,082 \text{ (атм} \cdot \text{л)/(град} \cdot \text{моль)}$, і якщо — в паскалях (Па) та в метрах кубічних (м^3), то

$R = 8,314 \text{ (Па} \cdot \text{м}^3\text{)/(град} \cdot \text{моль)}$.



Рис. 2.9. Збирання газу над поверхнею води

Приклад 2.13. Газ, який утворився під час перебігу реакції, зібрани при 25°C у посудину, перевернуту над водою (рис. 2.9). Вимірний атмосферний тиск у лабораторії становив $0,9684 \text{ атм}$. Коли рівень води в початково заповненій водою посудині зійшов до рівня води у ванні, об'єм зібраного газу досяг 1750 мл , а його маса — $2,15 \text{ г}$. Визначте, який газ утворився під час перебігу реакції.

Якщо рівень води у збиральній посудині і поза нею однаковий, то тиск усередині посудини точно дорівнюватиме атмосферному, тобто $0,9684 \text{ атм}$. При 25°C пружність водяної пари (тобто тиск насиченої водяної пари) дорівнює $23,3 \text{ мм рт. ст.}$, або $0,0313 \text{ атм}$. Тому парціальний тиск газу становитиме:

$$p_{\text{газу}} = P - p_{\text{пари води}} = 0,9684 - 0,0313 = 0,9371 \text{ атм.}$$

За рівнянням Клапейрона—Менделєєва знаходимо зібрану кількість молів газу:

$$v_{\text{газу}} = \frac{0,9371 \text{ атм} \cdot 1750 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{0,082 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 298 \text{ К}} = 0,0671 \text{ моль.}$$

Звідси неважко визначити мольну масу газу:

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{2,15 \text{ г}}{0,0671 \text{ моль}} = 32 \text{ г/моль.}$$

Отже, цим газом виявився кисень. Обчислюючи кількість зібраного газу, треба враховувати наявність у посудині насиченої пари води.

Рівняння стану реальних газів

Поведінка всіх реальних газів тим чи іншим чином відрізняється від ідеального, і мірою цього відхилення є величина $z = PV/RT$, яка називається *коефіцієнтом стискуваності*. Для ідеального газу $z = \nu$. Так, для 1 моль будь-якого газу, який виявляє ідеальні властивості, z завжди має дорівнювати одиниці. Однак насправді при 273 К для 1 моль реального газу спостерігається зменшення z нижче 1,0 при невеликих тисках і збільшення z вище 1,0 при високих тисках. Особливості поведінки реальних газів можна пояснити, якщо врахувати притягання між молекулами газу, яке ефективно проявляється навіть на порівняно великих міжмолекулярних відстанях, а також взаємне відштовхування молекул, зумовлене їхніми власними розмірами (це відштовхування стає суттєвим лише в умовах скупчення молекул при високих тисках). Ван дер Ваальс припустив (1873), що для реальних газів теж можна скористатися поняттям ідеального тиску (P_0) та ідеального об'єму (V_0), для яких справджуватиметься рівняння $P_0 V_0 = \nu RT$. Утім, через відхилення властивостей реальних газів від ідеальних ці величини не збігаються з вимірювальними значеннями тиску P і об'єму V . За Ван дер Ваальсом "ідеальний" об'єм для реального газу має бути меншим від вимірюваного на сталу величину b ($V_0 = V - b$), а поправка щодо вимірюваного тиску має бути обернено пропорційною до квадрата вимірюваного об'єму ($P_0 = P + a/V^2$). Отже, остаточно рівняння Ван дер Ваальса матиме такий вигляд:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT,$$

де член a/V_m^2 враховує вплив сил притягання між частинками, а поправка b — власний об'єм частинок і їхнє взаємне відштовхування на малих відстанях.

Сталі a і b у рівнянні Ван дер Ваальса добираються емпірично, так, щоб це рівняння якнайкраще описувало взаємозв'язок між вимірними параметрами стану (P , V і T) кожного конкретного газу.

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. 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, 1992Василева М. Д. Чудодійні розчини, 1996.

АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИНИ

Будь-яка речовина може існувати у трьох основних агрегатних станах — газоподібному, рідкому та твердому, а також у вигляді плазми.

Газоподібний стан

Газоподібний стан речовини характеризується порівняно малими силами міжмолекулярної взаємодії. Молекули газоподібної речовини перебувають на значних відстанях одна від одної, тому гази легко стискаються. Їхні молекули перебувають у безперервному хаотичному русі, що пояснює здатність газу рівномірно заповнювати об'єм посудини, незалежно від її форми (рис. 6.1, а).

Газ не має ні власного об'єму, ні власної форми.

Рідкий стан

Рідини за своїми властивостями посідають проміжне становище між газами і твердими речовинами. Чим вищою буде температура, тим більше властивості рідин наближатимуться до властивостей газів, і, навпаки, чим нижча температура, тим більше властивості рідин виявляють спорідненість із твердими речовинами. Зазвичай рідини не мають власної форми й легко набувають форму посудини, і лише у малих кількостях рідини зберігають форму краплі. На відміну від газів, рідини за певної температури займають заздалегідь визначений об'єм (рис. 6.1, б).

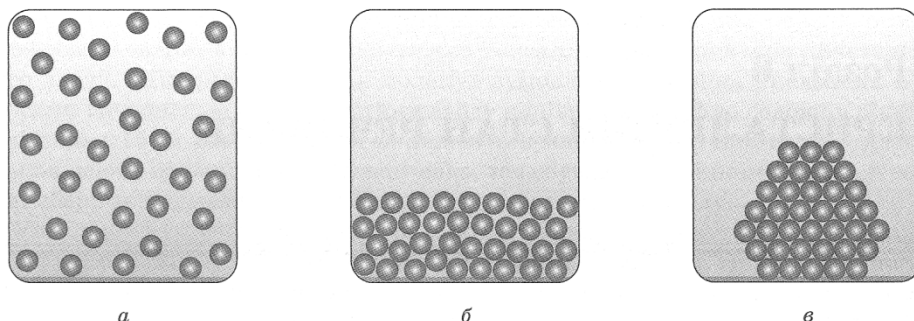


Рис. 6.1. Розміщення частинок у речовині: а — газ; б — рідина; в — кристал

Рідини мають власний об'єм, але не мають власної форми

Відстані між частинками у рідинах суттєво коротші порівняно з газами, про що легко можна судити із різної стискуваності газів і рідин. У рідинах рух окремих частинок у всьому сповільнений, спостерігається тимчасова впорядкованість завдяки силам взаємодії. Рідинам властивий ближній порядок у розташуванні частинок. Рентгенографічні дослідження рідин засвідчують, що вони мають зачатки кристалічної будови.

Твердий стан

У твердому стані (або точніше — кристалічному) речовини можуть складатися з молекул, атомів та йонів, міцно зв'язаних між собою і певним чином орієнтованих у просторі. Поряд із ближнім порядком кристалам притаманний дальній порядок у розташуванні частинок. Через це кристали завжди мають форму об'ємного багатогранника (див. рис. 6.1, в).

Кристали мають і власний об'єм, і власну форму.

Матеріальні частинки кристалів здійснюють лише теплові коливання навколо положення рівноваги. Якщо температура кристала далека від температури топлення, то зазвичай в ньому частинки ніколи не рухаються поступально. У цьому і полягає відмінність між кристалами і рідинами.

На відміну від газоподібного й рідкого, кристалічний стан значно різноманітніший. Одні й ті ж за складом і формою молекули можуть бути вкладені в кристалах у різний спосіб (рис. 6.2). Від способу укладання (тобто від будови) залежать фізико-хімічні властивості речовини. Ось чому дуже часто одні й ті ж за хімічним складом кристалічні речовини мають різні фізичні і хімічні властивості. Здатність однієї й тієї ж речовини утворювати різний кристалічний стан речовини отримала назву ***поліморфізму***. Для рідин поліморфізм не характерний, а для газів — неможливий.

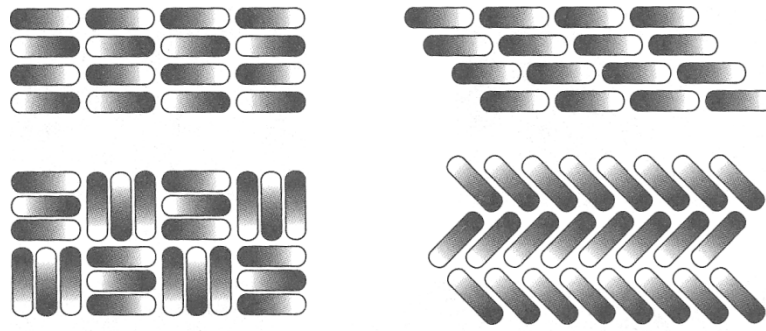


Рис. 6.2. Різні способи укладання однакових частинок

Уже йшлося про те, що всі речовини у природі трапляються в одному з трьох основних агрегатних станів: газоподібному, рідкому та твердому. Однак у земних природних умовах твердий (кристалічний) стан — найпоширеніший. Попри це, знайти в природі крупні однорідні кристали довершеної форми, наприклад такі, які зображено на рис. 6.3, нелегко. Більшість природних мінералів виникли у земній корі внаслідок складних геохімічних процесів, і тому вони дуже часто залягають на значних глибинах. Однак дрібнокристалічні речовини трапляються скрізь. Так, майже всі гірські породи: граніти, піщаники, вапняки тощо — це кристалічні речовини. Кристалічними також є майже всі руди, які є сировиною металургійної промисловості. Продукти металургійної промисловості — метали та їхні стопи — теж кристалічні. Із дуже дрібних кристаликів складаються усі будівельні матеріали. Серед продуктів хімічного виробництва (галуни, селітри, купороси, сода, нафталін тощо) побутують кристалічні речовини, а хімічні продукти в рідкому стані, наприклад продукти нафтового виробництва чи неорганічні кислоти, легко можна отримати у твердому стані при низьких температурах. Зараз уже точно відомо, що деякі частини людського організму, наприклад волосся чи рогівка ока, або навіть цілі організми, наприклад віруси, а також низка біологічно активних речовин, таких, як білки, — є кристалічними речовинами (рис. 6.4). Багатоманітність кристалів та їхні специфічні властивості зараз інтенсивно використовують у науці і техніці. Відомо, наприклад, що для виготовлення оптичних призм і

луп, які селективно пропускали б ультрафіолетове та інфрачервоне проміння, використовують синтетичні монокристали.

Зникнення міжфазної межі не потребує витрат додаткової енергії, і цей процес відбувається самочинно, тоді як зародження кристалів, тобто поява міжфазної межі, потребує витрат додаткової енергії, оскільки поверхня кристала завжди має надлишок енергії порівняно з його об'ємом. Ця додаткова енергія компенсується внаслідок переохолодження. Отже, для того, щоб розпочався процес кристалізації, рідину треба переохолодити нижче температури кристалізації (топлення). Інколи переохолодження можна здійснювати в таких умовах, коли впорядкування частинок, яке завжди супроводжує процес кристалізації, ускладнюється внаслідок стрімкого збільшення в'язкості рідини. Тоді рідина набуває склоподібної консистенції, і цей некристалічний стан речовини називається *склоподібним*.

Некристалічна тверда фаза, яка перебуває у метастабільному стані і яка за своєю суттю є надв'язкою рідиною, називається склом.

Умови утворення скла характеризуються кривою пружності пари над переохолодженою рідиною. Та не завжди навіть глибоке переохолодження рідини приводить до утворення скла. Можливість утворення скла визначається характером хімічного зв'язку і особливостями структури рідкої та твердої фаз. Рідини, в яких переважає металічний тип зв'язку (розтопи металів), або рідини зі зв'язком йонної природи (розтопи солей) не схильні до утворення скла, бо таким зв'язкам притаманні ненапрявленість та ненасиченість. Тому виникнення дальнього порядку у процесі затвердіння відбувається доволі легко і швидко. Затвердіння рідких речовин, яким властивий ковалентний тип зв'язку, призводить до утворення твердої фази зі збереженням цього ж типу зв'язку. Процес упорядкування при утворенні кристалів із ковалентним зв'язком через його напрямленість та насиченість вкрай ускладнений і відбувається порівняно повільно. В умовах глибокого переохолодження, завдяки стрімкому зростанню в'язкості рідини, утворення

впорядкованої (кристалічної) фази часто не відбувається. Це зумовлює виникнення скла. Отже, можливість утворення скла залежить від співвідношення швидкості охолодження розтопу і швидкості дифузного переміщення атомів у процесі утворення впорядкованої кристалічної структури. Якщо при охолодженні в'язкість розтопу змінюється не так швидко, а переорієнтація атомів з утворенням кристалічної ґратки відбувається швидко (як у металевих та йонних рідинах), то скло утворюватись не буде. Втім, у разі надзвичайно стрімкого охолодження розтопів металів (зі швидкістю $\sim 1\ 000\ 000$ град./хв.) можна отримувати навіть металеві стекла (металеві аморфні плівки). Скло — це типовий приклад так званого **аморфного** стану речовини, яка, на відміну від кристалічного, характеризується двома ознаками: ізотропністю властивостей і відсутністю сталої температури топлення. Аморфні тіла трапляються здебільшого у двох формах: **компактній і дисперсній**.

• **Компактний аморфний стан** — це дуже переохолоджена рідина, яка відрізняється від звичайної рідини відсутністю лабільного обмінювання місцями структурних асоціатів, що зумовлено високою в'язкістю переохолодженої рідини

• **Дисперсний аморфний стан** — це дуже тонко подрібнений порошок, який складається з окремих агрегатів (порошинок) невпорядкованої будови.

Представником компактної аморфної форми є власне скло, у дисперсній аморфній формі перебуває сажа, аморфний бор, аморфний кремній тощо. Для аморфного стану, як і для рідин, характерна наявність ближнього порядку у розміщенні структурних одиниць. Дальнього порядку, притаманного кристалам, у аморфних тіл немає. У дисперсному аморфному стані хімічна взаємодія між окремими частинками-агрегатами цілковито відсутня. У склі ж окремі асоціати зв'язані між собою хімічно, проте ці зв'язки не мають просторово впорядкованого характеру, як у кристалі. Обидві форми

аморфного стану речовини метастабільні і за сприятливих умов самочинно кристалізуються із вивільненням теплоти.

Плазма

Плазма — це йонізований газ із доволі високою концентрацією заряджених частинок, який містить у собі практично однакові кількості додатного й від'ємного зарядів.

Плазма утворюється при підвищенні температури газу, коли атоми або молекули розпадаються на вільні радикали, електрони та позитивні йони. Розрізняють малоїонізовану або *низькотемпературну* плазму, в якій середнє значення енергії електронів та йонів менше за потенціал йонізації частинок газу (100—10 000 К) і *виськотемпературну* плазму, котра цілковито йонізована (понад 100 000 К).

Основна властивість плазми — її квазінейтральність, тобто майже цілковита нейтралізація від'ємного заряду електронів додатним зарядом йонів. Багато в чому поведінка плазми нагадує звичайний газ, для якого справджуються закони газової динаміки. Незвичайні властивості плазми проявляються тоді, коли на неї діє сильне магнітне поле. У земних умовах доволі поширеним є полум'я — низькотемпературна плазма. У верхніх шарах атмосфери, де суттєво відчутний вплив йонізуючих агентів, малоїонізована плазма — йоносфера — присутня постійно, у космічному просторі виськотемпературна плазма — це найпоширеніший стан речовини.

Основні властивості кристалів

Якщо тіло тверде на дотик, то це ще не є ознакою його кристалічності. Кристалічні тіла відрізняють від аморфних за 4-ма основними ознаками: 1) анізотропією властивостей; 2) однорідністю; 3) здатністю до самоогранення; 4) симетрією.

Анізотропія

Одна з характерних властивостей кристала — *анізотропія* (від грец. — неоднаковий), тобто неоднаковий напрям. Отже:

Анізотропія кристала — це неоднаковість фізичних властивостей (механічних, оптичних, теплових, електричних тощо) речовини або тіла у різних напрямках.

Явище анізотропії властивостей розглянемо на таких прикладах. Якщо у різних напрямках кристала кухонної солі витесати стрижні з поперечним перерізом 1 мм^2 і випробувати їх на розривання, то з'ясується, що ці стрижні будуть мати різну міцність. Так, стрижень, витесаний перпендикулярно до однієї пари граней куба і паралельно іншим граням, розірветься після прикладання до нього зусилля, еквівалентного $5,6 \text{ Н/мм}^2$ (рис. 6.7).

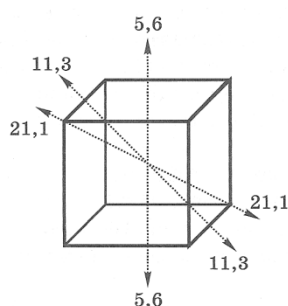


Рис. 6.7. Міцність кристала (Н/мм^2) кухонної солі NaCl залежно від напрямку

Такий самий стрижень, витесаний паралельно діагоналі грані куба, розірветься при зусиллі у $11,3 \text{ Н/мм}^2$. Стрижень, який витесано вздовж просторової (тілесної) діагоналі куба, виявиться найміцнішим: він розірветься при зусиллі, яке перевищує $21,1 \text{ Н/мм}^2$. Якщо б ми витесали такі стрижні зі скла або будь-якого іншого ізотропного матеріалу, то, незалежно від напрямку, вони розривалися б при однаковому зусиллі.

Анізотропія властива і тепловому руху в кристалі. Якщо на бічній грані монокристала, наприклад "білого" олова, який кристалізується у формі тетрагональної призми, розтопити парафін, дати йому застигнути і, далі, торкнутися до утвореної плівки вістрям нагрітої голки, то з'ясується, що фігура топлення, на відміну від фігури топлення на скляній призмі (рис. 6.8, а), буде мати форму еліпса (рис. 6.8, б), а не кола (скло, як і будь-яка рідина, ізотропне).

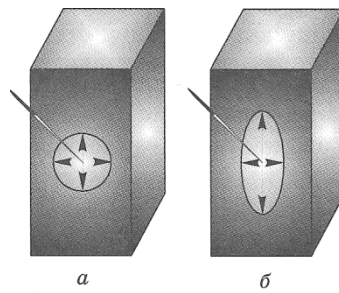


Рис. 6.8. Фігури топлення парафіну

Однорідність

Кристали — це *однорідні* тіла. Однорідність кристалічної речовини полягає у тому, що дві ділянки в межах одного монокристала однакової форми й однакової орієнтації за своїми властивостями будуть однаковими (рис. 6.9).

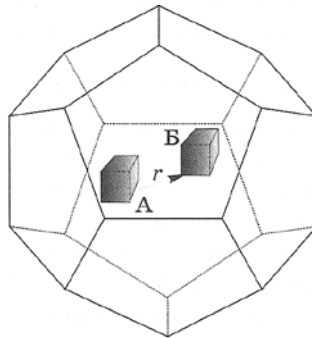


Рис. 6.9. Ідентичність властивостей кристала в об'ємах А і В

Отже, під поняттям кристалічної однорідності розуміють незмінність будь-якої властивості при переході від точки А до будь-якої іншої точки (наприклад В), яка перебуває на відстані.

Однорідність кристалічної речовини — це інваріантність властивостей стосовно довільного перенесення початку координат.

Винятком тут може бути тільки поверхня кристала. Умовою однорідності кристалічної речовини є сталість хімічного складу і фазового стану в усьому об'ємі кристала.

Самоогранення

Третя характерна особливість кристалічної речовини — це здатність утворювати об'ємні багатогранники, тобто *самоогранюватися*. Ця

властивість є наслідком внутрішньої (атомної) впорядкованості кристалів.

Рис. 6.9. Здатність до самоогранення можна продемонструвати на конкретному прикладі. Якщо з кубічного монокристала алюмокалієвого галуна витесати кульку діаметром 3 см і занурити її у насичений розчин, температура якого що дві години коливається в межах $\pm 1\text{—}2$ °С, то ми спостерігатимемо таке. Спочатку на кристалі з'являться дрібні майданчики усіх можливих граней, властивих цьому кубічному кристалу. Згодом грані з меншою швидкістю росту поволі "заростатимуть" гранями, яким притаманна більша швидкість росту. Врешті-решт, після трьох місяців кулька, не змінюючи своєї маси та об'єму, переродиться в октаедр (рис. 6.10). Надалі форма його вже не змінюватиметься, хоч процес триватиме.

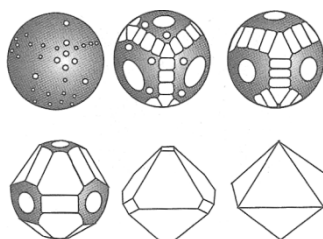


Рис. 6.10. Поетапна трансформація кристалічної кульки в октаедр без зміни маси в умовах, наближених до рівноважних

Симетрія

Найважливіша властивість кристалічних тіл — це *симетрія*.

Симетрія — це властивість кристалів (геометричних фігур) у різних положеннях суміщатися з вихідним положенням

Явище симетрії в геометричних формах добре відоме. Ми знаємо, що геометричні фігури, такі, як куб, куля, рівнобедрений трикутник, квадрат тощо, — симетричні, а, наприклад, косокутний трикутник — несиметричний. На рис. 6.11 зображено різні симетричні фігури. Кристалам теж властива симетрія зовнішньої форми. Наприклад, кристали калію тетраоксиду $\text{K}_2[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]$ (рис. 6.11, з), натрію періодату тригідрату (рис. 6.11, г) і боратної

кислоти H_3BO_3 (рис. 6.11, д) мають симетрію відповідно площини дзеркального відображення, поворотної осі 3-го порядку і центра симетрії.

Симетрію характеризують за допомогою *елементів* і *операцій* симетрії.

- **Операцією симетрії називають дію суміщення точки (або частини геометричної фігури) з іншою точкою (або частиною геометричної фігури)**
- **Елементом симетрії називають уявний геометричний елемент, з допомогою якого здійснюють операції симетрії.**

Для кристалічних тіл розрізняють такі елементи симетрії: площину симетрії, поворотні осі симетрії, центр симетрії або інверсії, а також осі складної симетрії, зокрема — інверсійні осі симетрії.

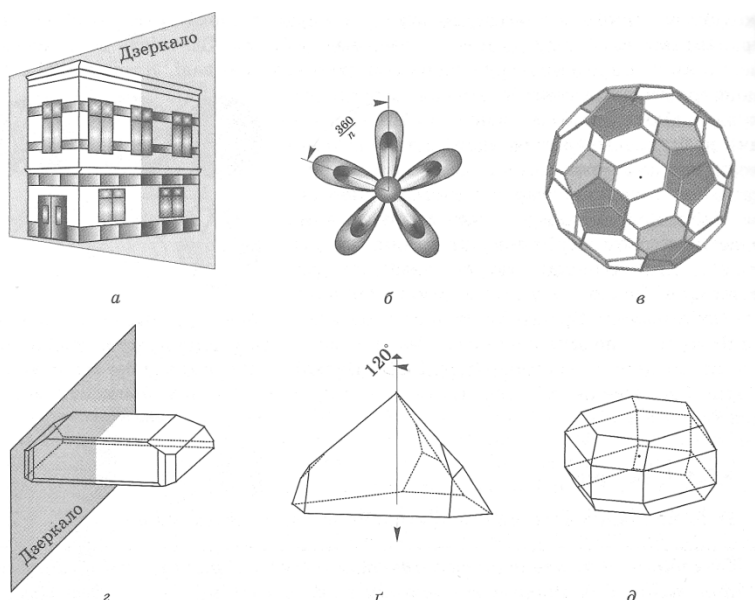


Рис. 6.11. Симетрія будинку (показано площину дзеркального відображення) (а); квітки (показано поворотну вісь п'ятого порядку) (б); футбольного м'яча (показано центр симетрії) (в); кристалів калію тетраchromату $\text{K}_2[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]$ з площиною дзеркального відображення (г); натрію періодату тригідрату $\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з поворотною віссю симетрії 3-го порядку (е); боратної кислоти H_3BO_3 з центром симетрії (ф)

Площиною симетрії називають площину дзеркального відображення, яка суміщає симетрично однакові точки

На рис. 6.11, а і г добре видно, що права і ліва частини будинку або кристала $\text{K}_2[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]$ співвідносяться між собою як об'єкт і його дзеркальне відображення.

Поворотною віссю симетрії n-го порядку називають вісь, при обертанні навколо якої на певний кут (α) відбувається суміщення симетричних крапок фігури

Поліморфізм

Уже йшлося про те, що, залежно від зовнішніх умов, одна й та ж речовина може мати різну кристалічну структуру. Це явище називається *поліморфізмом* ("багатоманітність форм").

Якщо речовина, залежно від умов температури і тиску, утворює кристали різної форми, то таке явище називається поліморфізмом, а різні кристалічні структури — поліморфними модифікаціями речовини.

Зовнішні умови (температура і тиск) здатні впливати на ступінь заповнення простору частинками речовини. У разі зниження температури і збільшення тиску утворюються більш щільні структури, які характеризуються більшими значеннями координаційних чисел. Висока температура та низький тиск сприяють розпушуванню структури і пониженню координаційного числа. Наприклад, амоній хлорид, кристали якого при низьких температурах мають структуру типу (КЧ = 8), при нагріванні перебудовують свою структуру за типом (КЧ = 6). Для деяких речовин спостерігається кілька послідовних поліморфних перетворень. Так, наприклад, амоній нітрат за звичайного тиску має п'ять кристалічних форм, температурні точки переходу між якими обмежуються інтервалом від -18 до $+125$ °С. Поліморфні перетворення в речовині відбуватимуться значно легше, якщо між частинками діятимуть ненапрявлені зв'язки (йонні, металічні, міжмолекулярні). Такого типу зв'язки малочутливі до переміщення частинок, за умови, що відстані між ними зберігатимуться. Тому теплота поліморфних перетворень для таких речовин зазвичай невелика. Так, наприклад, кристалічна сірка (рис. 6.19), яка побудована з окремих молекул, має дві модифікації — ромбічну і моноклінну, теплота переходу між якими становить 2,9 кДж/моль. Невеликі енергетичні витрати зумовлюють низькі

значення температурних точок переходу. Для сірки перехід $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{монокл}}$ відбувається при температурі 95,6 °С (за нормального тиску).

Для атомних кристалів (з ковалентним типом хімічного зв'язку) поліморфічні перетворення потребують значної енергії, яка витрачається на розривання хімічних зв'язків, оскільки без цього неможливо перебудувати структуру речовини. Так, графіт (рис. 6.20, в) з шаруватою будовою, в якому в межах одного шару атоми Карбону мають КЧ = 3, можна перетворити на діамант (рис. 6.20, а), в якому атоми С мають КЧ = 4. Температура переходу графіт — діамант не нижче 1500 °С при дуже високому тиску. Однак для того, щоб виникла значно щільніша структура діаманта, потрібно, навпаки, знижувати температуру. Тому нагрівання, котре зовсім не сприяє ущільненню структури, але яке вкрай необхідне для перебудови атомних зв'язків, повинно компенсуватися ще більшим зростанням тиску, аж до значень порядку 10^5 атм.

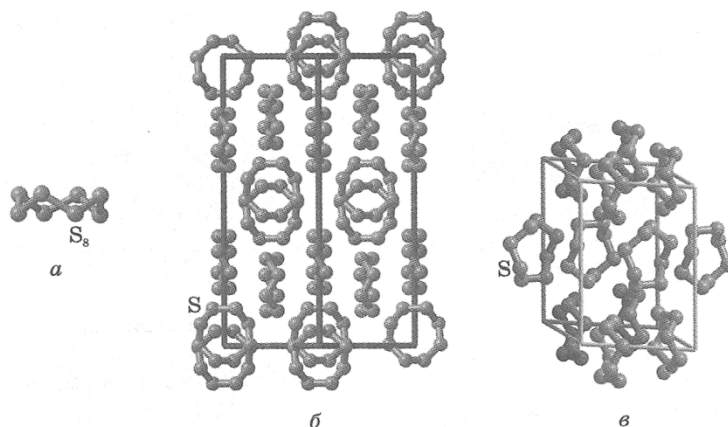


Рис. 6.19. Структурна складова S_8 (а) ромбічної ($Fddd$; $a = 10,4646(1)$, $b = 12,8660(1)$, $c = 24,4860(3)$ Å)* (б) і моноклінної ($P2/c$; $a = 8,455(3)$, $b = 13,052(2)$, $c = 9,267(3)$ Å, $\beta = 124,89(3)^\circ$)** (в) модифікацій кристалічної сірки

Перехід сполуки з газоподібного чи рідкого у твердий стан унаслідок конденсації чи кристалізації спочатку призводить до утворення значно пухкіших структур, які з часом ущільнюються, чому сприяє пониження температури і підвищення тиску. З цього приводу існує навіть емпіричне правило: тверда речовина утворюється (або виділяється) у вигляді модифікації, яка, з хімічного погляду, є активнішою. Дійсно, при нещільній

упаковці координаційні числа частинок менші, внаслідок чого вони менше насичені хімічними зв'язками й активніше вступають у хімічні реакції. Так, при згорянні одного моля "аморфного" вуглецю вивільняється 409 кДж тепла, а при згорянні одного моля графіту — 394 кДж. Поліморфні перетворення бувають оборотними (*енантіотропними*) і необоротними (*монотропними*).

• Перетворення у твердому стані називаються енантіотропними, коли обидві модифікації при певній температурі перебувають у рівновазі, причому нижче цієї температури стійка одна з модифікацій, вище — інша

• Якщо при всіх температурах стійка одна з модифікацій, а інша — метастабільна, то перетворення метастабільної модифікації у стабільну відбуватиметься як монотропний процес.

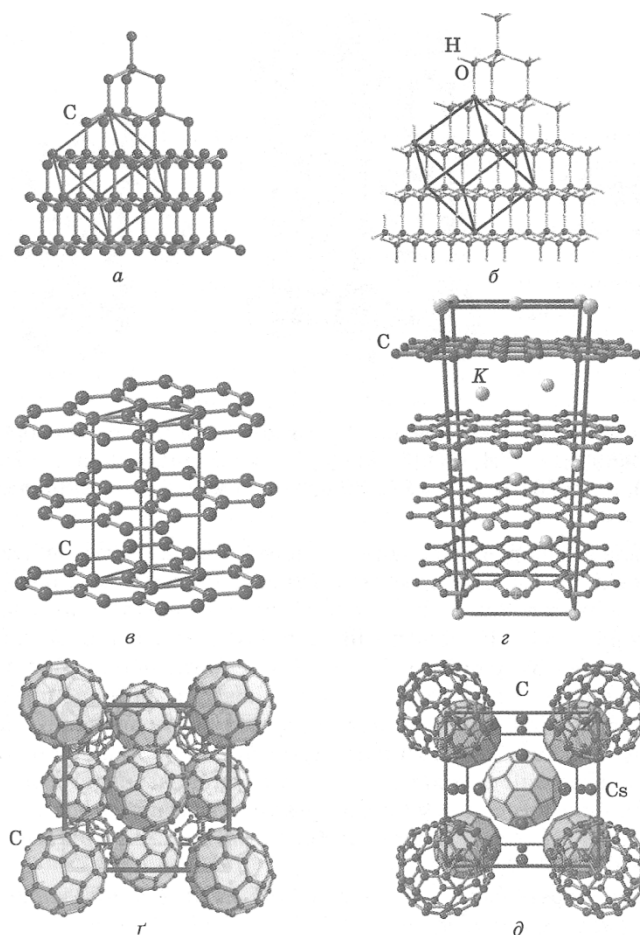


Рис. 6.20. Кристалічна структура діаманта ($Fd\bar{3}m$; $a = 3,5625 \text{ \AA}$)* (а); "кубічного" льоду ($Fd\bar{3}m$; $a = 6,358(4) \text{ \AA}$)** (б); графіту ($P6_3/mmc$; $a = 2,456, c = 6,694 \text{ \AA}$ *** (в); графітиду KC_8 ($Fddd$; $a = 4,92, b = 8,51, c = 21,40 \text{ \AA}$ **** (г); фулерену C_{60} ($Pa\bar{3}$; $a = 14,0408(1) \text{ \AA}$ ***** (р) і аддукту Cs_6C_{60} ($Im\bar{3}$; $a = 11,79 \text{ \AA}$)***** (д)

Монокотропні поліморфні перетворення відбуватимуться тоді, коли неможливо назад перебудувати структуру кристала без її цілковитого руйнування. Так, вода в інтервалі температур від -160 до -120 °С утворює так звану кубічну модифікацію льоду (див. рис. 6.20, б), структура якого є дуже спорідненою зі структурою діаманта (див. рис. 6.20, а). При нагріванні вище -120 °С "кубічний" лід переходить у звичайний (гексагональний). Це монокотропний перехід (тобто необоротний), і при подальшому охолодженні лід уже не в змозі змінити своєї звичної структури. Пояснюється це тим, що "кубічний" лід можна отримати лише шляхом стрімкого охолодження водяної пари. Поліморфізм простих речовин прийнято називати *алотропією*.

Алотропія — це явище існування хімічного елемента у вигляді двох чи навіть кількох простих речовин, які відрізняються за будовою і властивостями.

Алотропія може бути зумовлена утворенням молекул простих речовин з різною кількістю атомів чи різною структурою кристалів. В останньому випадку алотропія — різновид поліморфізму.

Отже, поняття алотропії значно ширше, ніж поняття поліморфізму, який стосується лише видозмін у структурі твердого тіла. Для таких елементів, як С (графіт, діамант, фулерен (див. рис. 6.20)), Р (білий, фіолетовий, чорний, "металевий" (рис. 6.21)), S (ромбічна і моноклінна сірки (див. рис. 6.19)), поліморфізм і алотропія — тотожні поняття.

Для кисню в твердому стані добре відомі щонайменше три типи кристалів з температурами переходу між ними -229 і -249 °С. Це теж прояв поліморфізму. Але існування кисню у двох різних молекулярних формах O_2 (кисень) і O_3 (озон) виходить за рамки поліморфізму, і це вже є алотропією.

Ізоморфізм

Часто різні речовини можуть утворювати кристали, в яких кристалічні ґратки характеризуються однаковими параметрами, за умови, що частинки, з котрих вони побудовані, близькі за розмірами та між ними існують схожі зв'язки.

Тверді речовини, які утворюють кристалічні ґратки однакового типу, називаються ізоморфними, а явище існування різних речовин у вигляді кристалів однакової форми — ізоморфізмом

Ізоморфізм проявляється при утворенні змішаних кристалів, у яких місця атомів, йонів чи молекул однієї речовини заміщаються однотипними частинками іншої.

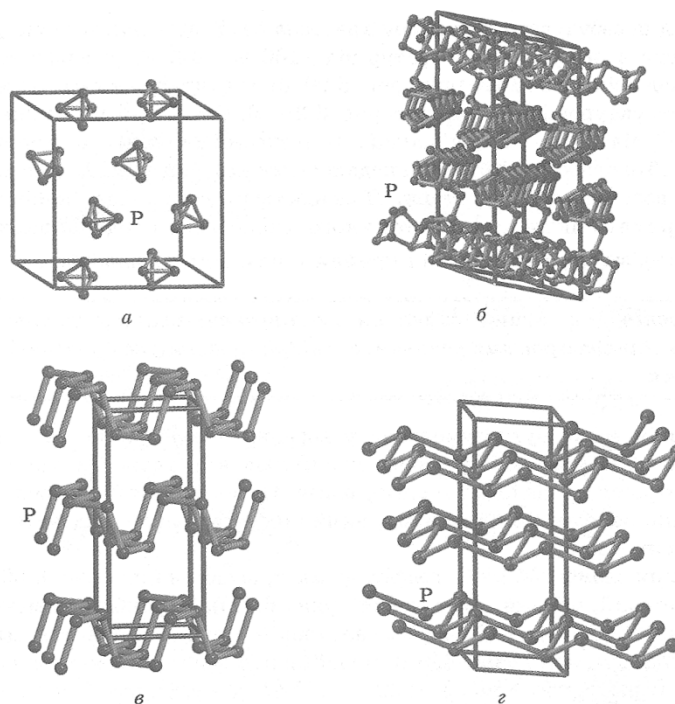


Рис. 6.21. Поліморфні модифікації фосфору: *a* — білий фосфор ($P\bar{1}$; $a = 11,450(2)$, $b = 5,503(1)$, $c = 11,261(4)$ Å, $\alpha = 71,84(2)$, $\beta = 90,37(2)$, $\gamma = 71,56(1)^\circ$)*; *б* — фіолетовий фосфор (фаза Гітторфа) ($P2/c$; $a = 9,21$, $b = 9,15$, $c = 22,6$ Å, $\beta = 106,1^\circ$)**; *в* — чорний фосфор ($Cmca$; $a = 3,3133(9)$, $b = 10,473(5)$, $c = 4,374(2)$ Å)***; *г* — “металічний” фосфор (структурний тип α -As) з надпровідними властивостями, нижче 4,7–6 К ($R\bar{3}m$; $a = 3,377$, $c = 8,806$ Å)****

Наприклад, осаджуючи барій сульфат із концентрованого водного розчину калію перманганату, отримують кристали, в яких частина вузлів кристалічної ґратки $BaSO_4$ (рис. 6.22) заміщена частинками $KMnO_4$, рівномірно розподіленими по всьому об'ємі кристала.

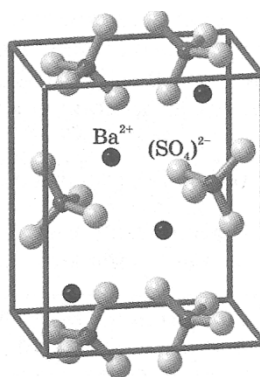


Рис. 6.22. Кристалічна структура $BaSO_4$ ($Pnma$; $a = 8,8842$, $b = 5,4559$, $c = 7,1569$ Å)*

Якщо у кристалічній ґратці корунду (рис. 6.23) (Al_2O_3) частину атомів алюмінію замінити близькими за розмірами атомами хрому, отримують

червоні кристали — рубіни $(Al_{0.996}Cr_{0.004})_2O_3$. У разі кристалізації зі змішаного розтопу срібла і золота утворюється стоп цих металів, який складається з окремих змішаних кристаликів, склад яких, залежно від складу розтопу, може плавно переходити від 100 % Ag до 100 % Au.

У формуванні кристалічної ґратки кристалів можуть брати участь різні катіони або аніони. Наприклад, із суміші розчинів KCl і KBr отримують змішані йонні кристали $K(xCl, yBr)$. Їхній склад, який описується формулою $K_xCl_yBr_z$, де $x + y + z = 1$, можна змінювати неперервно від KCl ($y/z = 0$) до KBr ($x = 0$) залежно від відносного вмісту аніонів у по-кристалізаційному розчині. Отже, змішані кристали, склад яких може змінюватися безперервно при збереженні однорідності, є *твердими фазами змінного складу* і такі фази називають *твердими розчинами заміщення*.

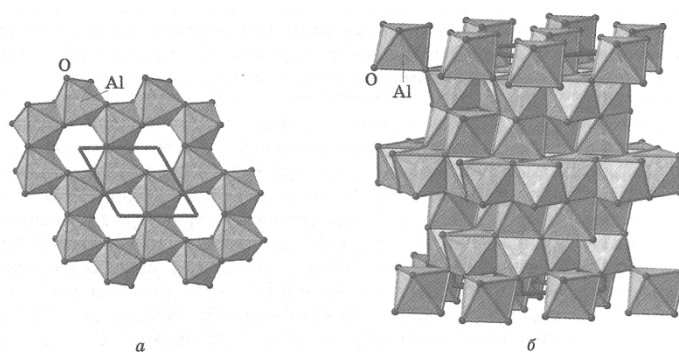


Рис. 6.23. Фрагмент шару (а) і укладка цих шарів (б) у структурі Al_2O_3 ($R\bar{3}c$; $a = 4,757(1)$, $c = 12,9877(1)$ Å)**

У деяких системах, окрім твердих розчинів заміщення, існують *тверді розчини втілення*, в яких частинки речовини, що розчиняються, втілюються у порожнини кристалічної ґратки розчинника. До таких систем належать стопи багатьох металів, у яких співвідношення радіусів їхніх атомів не перевищують 0,63; тверді розчини багатьох солей — MgF_2 тощо; продукти проникнення молекул газів у порожнини кристалів металів.

Фізичні властивості кристалів

Між будовою речовини і її властивостями існує тісний взаємозв'язок. Іноді досить знати певні властивості твердої речовини, аби встановити, до якого типу належать його кристали, або, навпаки, за типом кристалів легко

можна передбачати низку властивостей тіла, зокрема, схильність до деформації, топлення, розчинність, здатність проводити електричний струм тощо.

Властивості кристалічних речовин визначаються, насамперед, характером хімічних зв'язків, які виникають між їхніми частинками. При цьому не варто забувати, що, залежно від умов існування, один тип хімічного зв'язку в речовинах може перетворюватись на інший. При цьому зміна характеру зв'язку, наприклад, від йонного до металічного, супроводжується різкою зміною властивостей речовини. Прозорість змінюється непрозорістю і металевим блиском, з'являється електропровідність.

Властивості металевих кристалів

Характерною особливістю типових металевих кристалів є їхня пластичність, тобто здатність під дією механічних сил змінювати свою форму — деформуватися. Ця здатність пояснюється ненапрявленістю металічного типу зв'язку, що дає змогу атомам займати нові положення без розривання зв'язку. З тієї ж причини метали мають невисокі температури топлення. Натомість висока температура топлення і твердість металу вказують на існування між його атомами додаткових атомних (ковалентних) зв'язків, наявність яких часто зумовлена присутністю домішкових атомів. Велика концентрація нелокалізованих електронів і великий набір вільних енергетичних рівнів у кристалах металів зумовлює їхню високу електро- та теплопровідність за рахунок електронної провідності (провідник 1-го роду), а також непрозорість і блиск. Багато металів здатні взаємодіяти із ртуттю або розчинятися в ній; при цьому утворюються *амальгами* рідкої або тістоподібної консистенції. Метали головних підгруп періодичної системи елементів здебільшого утворюють з Hg *інтерметалеві сполуки* (наприклад K_3Hg_{11}). Метали ІВ-і ІІВ-груп добре розчиняються у ртуті, але не утворюють із нею сполук (Ag, Au). Решта металів В-груп (із частково заповненим підрівнем) мало розчинні (або взагалі нерозчинні) у ртуті (Ti, Mo, тощо).

Властивості йонних кристалів

На відміну від металевих, йонні кристали твердіші та крихкіші. Їхня крихкість пояснюється відштовхуванням однойменно заряджених частинок під час деформування ґратки, внаслідок чого кристал руйнується. Тому у твердому стані йонним кристалом не властива й електропровідність. Однак після розтоплення (або розчинення) йони стають рухливими і мають змогу переміщуватися в напрямі зовнішнього електричного поля, здійснюючи йонну провідність (провідник 2-го роду). Високі ж температури топлення йонних кристалів (табл. 6.6) пояснюються великою енергією йонних зв'язків. Встановлено, що речовини, до складу яких входять невеликі за розміром йони з високим зарядом, характеризуються високими температурами топлення, що можна пояснити значними силами електростатичної взаємодії.

Таблиця 6.6. Температури топлення йонних кристалів (°C)

Аніони	Катіони	
	Li ⁺	Na ⁺
H ⁻	668	800
F ⁻	848	995
Cl ⁻	610	800
Br ⁻	550	750
I ⁻	449	662
OH ⁻	473	321
NO ₂ ⁻	220	228
NO ₃ ⁻	254	306
[AlH ₄] ⁻	125 (розкл.)	178
[ClO ₄] ⁻	247	Розкл.
O ²⁻	1570	—
S ²⁻	—	1180
CO ₃ ²⁻	720	854
SO ₄ ²⁻	860	884

Властивості атомних кристалів

На відміну від металевих та йонних кристалів, атомні кристали характеризуються іншими властивостями: вони топляться при високих температурах, не розчинні у воді і не електропровідні. Все це пояснюється природою ковалентних зв'язків. При сильному нагріванні до кількох тисяч градусів вони топляться з розкладанням або сублимують у вигляді низькомолекулярних або одноатомних речовин. Завдяки чіткій регулярності в розташуванні атомів атомні кристали прозорі і вирізняються величезною твердістю. Твердість кристалів оцінюють за відносною десятковою шкалою

твердості, в якій за одиницю твердості беруть твердість тальку. Решта значень шкали відповідають відносній твердості природних матеріалів, узятих за взірць:

1 — тальк (1)	6 — ортоклаз (830)
2 — гіпс (1,3)	7 — кварц (1300)
3 — кальцит (9)	8 — топаз (5100)
4 — флюорит (25)	9 — корунд (33 000)
5 — апатит (41)	10 — діамант (5 000 000)

Про умовність цієї шкали свідчать цифри, наведені у дужках, які показують, у скільки разів твердість того чи іншого мінералу більша, ніж твердість тальку. Користуючись цією шкалою, твердість речовини визначають за її опором до подряпин тілом, твердість якого відома. Щоб оцінити твердість таких атомних кристалів, як корунд та діамант, достатньо сказати, що твердість нігтя близька до 2, скла— до 5, а спеціальної сталі, з якої виготовляють терпуг, не перевищує 7.

Властивості молекулярних кристалів

Молекулярні кристали мають малу твердість. Оскільки у молекулярних кристалах значення енергії міжмолекулярних сил невеликі, їхні температури топлення теж низькі і зазвичай містяться у від'ємній ділянці стоградусної шкали або не перевищують 100—200 °С. Для молекулярних кристалів з ланцюговою і, особливо, з шаруватою структурою температури топлення мають вищі значення. Молекулярні кристали мають бути добре розчинними (табл. 6.7), однак вибір розчинника неабияк залежить від природи молекул речовини, насамперед, від їхньої полярності і спроможності утворювати водневі зв'язки. Тут варто пригадати давнє емпіричне правило: "схоже розчиняється у схожому". Це означає, що речовини, які побудовані з полярних молекул, краще розчиняються у полярних розчинниках, ніж у неполярних, і навпаки.

Таблиця 6.7. Розчинність (г речовини у 100 г розчинника) молекулярних речовин у деяких рідинах при 25 °С

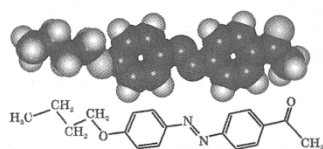
Розчинник	ϵ	Речовина, яку розчиняють			
		Фосфор	Сірка	Йод	Гідроген хлорид
Полярний:					
вода	81	0	0	0,03	67,3
етанол	24	0,3	0,05	26	69,5
ацетон	21	0,14	2,1	—	—
Неполярний:					
хлороформ	5,1	—	1,2	2,7	—
карбонсульфур	2,6	900	43	16	—
бензен	2,3	3,2	1,7	12	1,9

Молекулярні кристали — це доволі крихкі речовини. Їхня твердість порівняно невелика (1—5 одиниць). Їм також не властива електропровідність, за винятком хіба що сполук, побудованих за типом графіту, які мають у собі систему нелокалізованих π -зв'язків. Деякі молекулярні кристали є *електретами*, тобто матеріалами, які після їхнього нагрівання і подальшого охолодження у сильному електричному полі здатні довго зберігати різнойменні електричні заряди на своїх протилежних кінцях. Типовим електретом є кристали сірки.

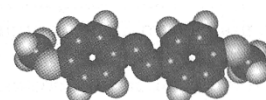
Рідкі кристали

Речовини, які побудовані з довгих ланцюгових молекул (здебільшого це органічні речовини), можуть існувати у проміжному між твердим і рідким стані, так званому *мезоморфному* стані. У процесі топлення або розчинення такі речовини утворюють рідкі (за агрегатним станом) системи, які характеризуються анізотропними властивостями, що є ознакою кристалічного стану речовини. Тому такі системи отримали назву *рідких кристалів*. Розрізняють рідкі кристали *термотропні*, тобто ті, які отримують шляхом нагрівання твердих кристалів, і *ліотропні* — ті, які утворились у результаті розчинення речовини.

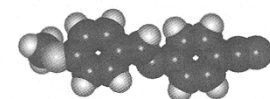
Термотропні рідкі кристали детально вивчав О. Леманн (1889). Усі рідкі кристали — це органічні сполуки:



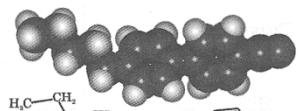
I. 4-ацетил-4'-бутоксіазобензен



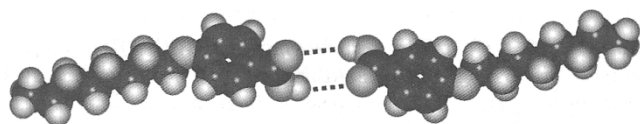
II. 4, 4' -диметоксіазобензен



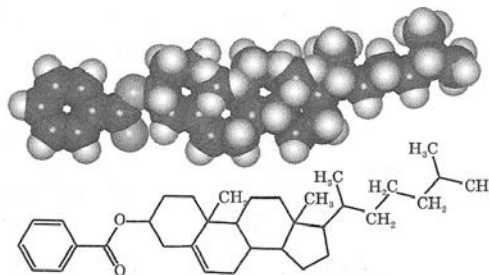
III. N-(4-метоксibenзиліден)-
-4-ціанофеніламін



IV. 4-пентил-4'-ціанобіфеніл
(утворює рідкі кристали при
кімнатній температурі)



V. Димер *para*-октилоксibenзоїної кислоти



VI. Холестерилбензоат (перший серед відкритих рідких кристалів)

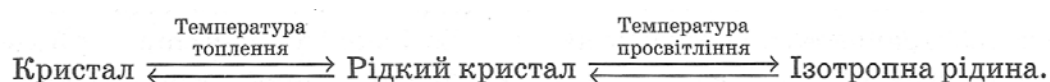
VI. Холестерилбензоат (перший серед відкритих рідких кристалів)

Вони мають довгі молекули з полярною групою на кінці, наприклад -СІС, - (Ш, -N02 і -МН , та часто містять циклічні фрагменти (бензеновий цикл). Такі лінійні молекули часто містять подвійні зв'язки С=C і N=14, які містяться в центрі молекули. Подвійний зв'язок перешкоджає обертанню, що забезпечує молекулі штивність стосовно її довгої осі. Ці молекули містять групи з високою схильністю до поляризації, тому дипольні моменти таких молекул надзвичайно великі. Неважко уявити, як у сполуках такого типу диполь-дипольна взаємодія зумовлює виникнення міжмолекулярних сил притягання. Ці сили вишиковують молекули так, що їхні довгі осі стають паралельними.

Кристали таких речовин, перш ніж розтопитися, спочатку утворюють каламутну рідину, а вже потім остаточно топляться. Так, наприклад, 4,4''-ди-

метоксіазобензен (II) — це жовта кристалічна речовина, яка топиться при 84 °С, утворюючи темно-жовту рідину, яка, своєю чергою, при 150°С перетворюється на коричневу рідину. При охолодженні системи ці ж перетворення відбуваються у зворотньому порядку.

Таким чином, ділянка існування рідкого кристала завжди обмежена двома температурами — *топлення* і *просвітління*.



Каламутну рідку фазу зі звичайною рідиною споріднює текучість і наявність поверхневого натягу, а з кристалами — деякі оптичні властивості, які зумовлені частковим упорядкуванням у розміщенні молекул.

Рідкі кристали бувають трьох типів: *сметичні*, *нематичні* і *холестеринові*.

На рис. 6.51 показано, як співвідносяться між собою сметична і нематична фази. Сметичним рідинам (від грецьк. στειγ]ктіко (*втекиков*) — схожий на мило) властива специфічна текучість: вони ковзають в одній площині. Рентгеноструктурний аналіз засвідчив, що сметична фаза (рис. 6.51,б) складається з мономолекулярних нашарувань, відстань між шарами в яких більша, ніж відстань між молекулами у кристалі. Сметична фаза може топиться, перетворюючись на ізотропну рідину, або ж після досягнення певної температури утворювати нематичну фазу. Нематична фаза (рис. 6.51, в) текуча; рентгеноструктурний аналіз показує, що вона схожа на звичайні рідини. Спостерігаючи за рідкими кристалами під мікроскопом, у поляризованому світлі можна бачити характерні забарвлені структури. У нематичної фази (від грец. νεμα (*нєма*) — нитка) ці структури виглядають як нитки.

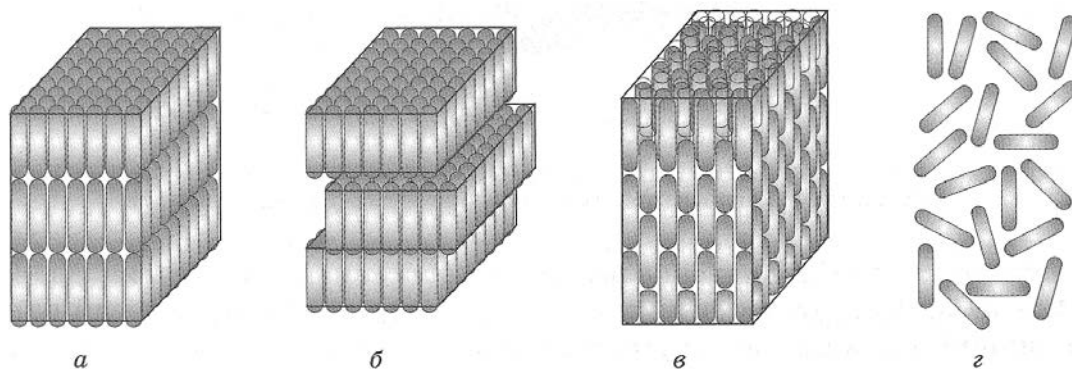


Рис. 6.51. Структури кристалів (а), смектичних (б) і нематичних (в) рідких кристалів та ізотропної рідини (г)

Рідкі кристали третього типу називають *холестериновими* (модифікована нематична фаза). Усі сполуки, які мають холестеринові властивості, є оптично активними. Прикладом можуть слугувати холестеринові естери (холестерилбензоат). Освітлені звичайним світлом холестеринові рідкі кристали можуть розсіювати світло різних кольорів. Це явище пов'язане зі структурою мономолекулярних нашарувань, товщина яких відповідає 500—5000 молекулам. Кожне таке нашарування — це стопка мономолекулярних шарів. Довгі осі молекул у кожному мономолекулярному шарі орієнтовані в одному й тому ж напрямку. На рис. 6.52 видно, що при переході від одного мономолекулярного шару до наступного довгі осі молекул дещо змінюють свій напрямок. Унаслідок цього виникає спіралеподібна структура. Закручування спіралі у більшості сполук здійснюється за годинниковою стрілкою і лише у деяких сполук — проти годинникової стрілки. Відстань між мономолекулярними шарами, орієнтація довгих осей молекул котрих збігається, називають *кроком* спіралі. Ця відстань і визначає товщину мономолекулярних нашарувань, про яку вже йшлося.

Така структура по-іншому розсіює світло різної довжини хвилі. Якщо розсіяне світло відповідає видимій ділянці спектра, то холестеринові рідкі кристали будуть видаватися забарвленими. Довжина хвилі розсіяного світла пропорційна кроку спіралі. Світло, що розсіюється речовиною (проходить крізь речовину), є доповнюючим до того, що поглинається (див. рис. 1.2), і такі

рідкі кристали завжди мають гарне райдужне забарвлення. Зміна температури зумовлює зміну кроку спіралі, а отже, і зміну кольору розсіяного світла. Тому холестеринові рідкі кристали часто використовують як температурні сенсори (від лат. *зеввиз* — відчуття). Зміна забарвлення, яка охоплює усю ділянку видимого спектра (від фіолетового кольору до червоного), для одних матеріалів може відбуватися у температурному інтервалі усього $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, для інших —

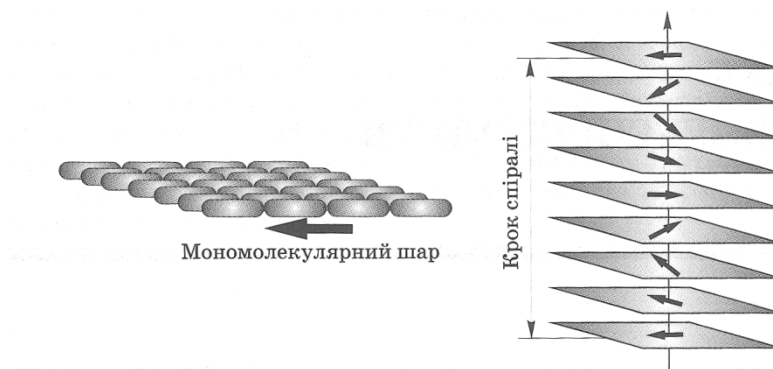


Рис. 6.52. Структура холестеринового рідкого кристала (стрілки вказують напрямок довгих осей молекул у кожному шарі)

в інтервалі понад $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однак є і такі рідкі кристали, які стають істинними рідинами ще до того, як їхнє забарвлення промине усі кольори видимого спектра.

Суміш холестеринових естерів (VI), для яких проходження усіх кольорів видимого спектра відповідає інтервалу у $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при температурі людського тіла), використовують для термографічного вивчення поверхні шкіри людини. Ділянки шкіри над венами й артеріями завжди трохи тепліші, ніж інші ділянки тіла, і цю різницю можна вловлювати за допомогою холестеринових рідких кристалів. Фахівці можуть використовувати техніку термографії шкіри для виявлення тромбів у венах і артеріях. Крім того, цей метод успішно застосовують для ранньої діагностики раку грудних залоз. Коли на поверхню шкіри грудей нанести шар холестеринового матеріалу, пухлина проявляється як "гаряча ділянка", забарвлена у блакитний колір.

Кімнатні термометри містять холестеринові рідкі кристали з певними характеристиками кольорів. Зміна температури проявляється різним забарвленням цифр.

Цифрові екрани у годинниках і мікрокалькуляторах містять нематичні рідкі кристали. Нематична фаза текуча, а молекули рідких кристалів полярні. Для зміни орієнтації таких молекул досить навіть слабкого електричного поля. Якщо зміна орієнтації супроводжується зміною оптичних властивостей, то рідкі кристали можна використовувати для цифрової видачі інформації (час, дата) на екран.

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ

Атомістична теорія Дальтона

В основі хімії лежить атомістична теорія. Це одна з найдавніших теорій в історії науки. Її суть полягає в тому, що речовину можна дробити лише до певної межі, тобто доти, доки не буде отримано найменші частинки речовини, які далі вже не піддаються дробленню. Ідею про неподільні частинки, з яких складаються всі речовини, висловив грецький філософ Демокріт ще за 400 років до н. е. Він назвав ці частинки *атомами* (з грец. остоцо (*atomos*) — неподільний). Однак уявлення Демокріта понад 2000 років залишалися лише теорією, оскільки ніхто навіть не намагався їх експериментально підтверджувати чи спростовувати. Лише у XVIII ст., у час, який в історії хімії відомий як період тотального експериментування, хіміки почали тлумачити свої результати, використовуючи поняття "атом". У 1808 р. англійський хімік Дж. Дальтон, узагальнюючи всю відому на той час інформацію про кількісні характеристики перебігу хімічних реакцій, пов'язані з вимірюванням маси, сформулював атомістичну теорію. Основні положення теорії Дальтона можна викласти п'ятьма пунктами:

- 1. Усі речовини складаються з атомів. Атоми — це найдрібніші частинки речовини, неподільні і непорушні.**
- 2. Усі атоми одного елемента ідентичні як за масою, так і за хімічними властивостями.**
- 3. Атоми різних елементів мають різну масу і відрізняються за хімічними властивостями.**
- 4. Атоми різних елементів можуть сполучатися між собою у простих цілочисельних співвідношеннях, утворюючи сполуки.**
- 5. У разі розкладання сполуки з неї вивільняються вихідні атоми у незмінному вигляді, які в подальшому можуть утворювати ту саму або й іншу сполуку.**

Основні положення цієї теорії актуальні й нині, і майже у незмінному вигляді становлять основу сучасного *атомно-молекулярного вчення*. Щоправда, після відкриття радіоактивності, твердження про неподільність і непорушність атомів довелося переглянути і суттєво уточнити. Більше того, атоми — це доволі складні утворення з властивою їм електронною структурою, яка проявляється при взаємодії з зовнішніми електромагнітними полями, про що йтиметься далі.

Сучасні методи дослідження будови речовини

Хоча атомістична теорія Дальтона й мала величезний вплив на подальший розвиток хімії, все ж донедавна багато людей так і не підозрювали про існування атомів і молекул. До початку ХХ ст. вважалося, що атоми і молекули — це лише символи, якими користуються хіміки, щоб описувати перетворення речовин, і до останнього часу нікому так і не вдавалось побачити атом або молекулу. На зламі ХІХ—ХХ ст. завдяки дуже плідній співпраці фізиків, хіміків і біологів було доведено, що атоми і молекули таки реально існують.

Спектральні методи дослідження

Якщо сонячне проміння або світло від електричної лампи скерувати крізь щілину на призму і далі на екран, то на екрані з'явиться райдужна смуга, яка складається з семи чистих кольорів, що плавно переходять один у другий. Набір цих кольорів відповідає усім довжинам хвиль видимої ділянки електромагнітного спектра і його називають суцільним спектром (рис. 1.1, а). Якщо ж джерелом світла буде розрядна лампа, в яку вміщено певну речовину в газоподібному стані, то на екрані з'явиться спектр іншого типу, який складається з окремих ліній різного кольору на чорному тлі. Такий спектр називають *атомним спектром випромінювання* (емісії), або *лінійчатим спектром* (рис. 1.1, б). Спектр випромінювання можна отримувати від будь-

яких речовин, якщо у той чи інший спосіб збуджувати речовину, наприклад, за допомогою електричного розряду або нагріванням речовини в полум'ї. Атомні спектри випромінювання містяться у видимій та ультрафіолетовій ділянках електромагнітного спектра. Так, якщо в полум'я пальника внести натрій або його сполуку, то випромінюватиметься світло з довжиною хвилі 5900 А і полум'я забарвлюється у жовтий колір, а, наприклад, колір світіння водню — у червонувато-рожевий. Окрім емісійних спектрів, можна отримувати спектри поглинання, якщо пропускати крізь речовину біле світло, яке містить усі довжини хвиль у видимій ділянці електромагнітного спектра.

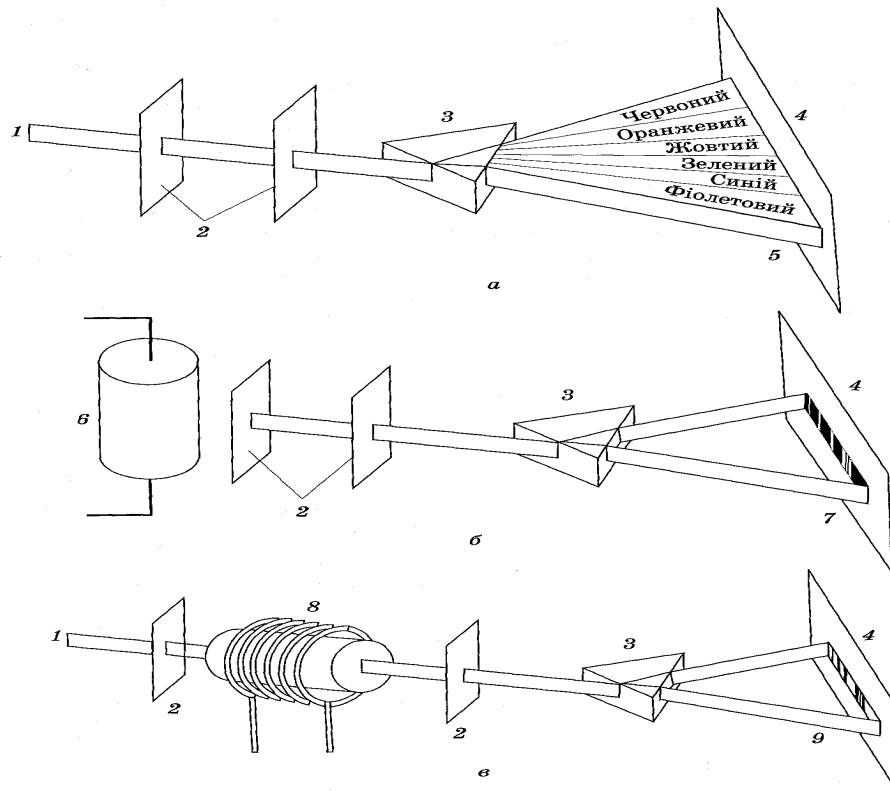


Рис. 1.1. Схематичне зображення виникнення суцільного (а), емісійного (лінійчатого) (б) та спектра поглинання (в): 1 — пучок світла; 2 — щілини; 3 — призма; 4 — екран; 5 — суцільний спектр; 6 — газорозрядна лампа; 7 — лінійчатий спектр; 8 — лампа з розжареною парою речовини; 9 — спектр поглинання.

Світло певних довжин хвиль поглинається речовиною, і на тих самих місцях, де в емісійному спектрі цієї ж речовини були кольорові лінії, у спектрі поглинання з'являються чорні смуги (лінії) на тлі суцільного спектра (див. рис. 1.1, в). На відміну від атомних, молекулярні спектри поглинання значно складніші. В атомних же спектрах енергія поглинутого електромагнітного випромінювання витрачається винятково на збудження електронів в атомах. Поглинута ж молекулами енергія не лише збуджує електрони, а й викликає коливання та обертання груп атомів у молекулі. Електрони в молекулах збуджуються ультрафіолетовим (УФ) промінням та видимим світлом, коливання атомів у молекулі — інфрачервоним (ІЧ) промінням, а обертання — мікрохвильовим випромінюванням (рис. 1.2).

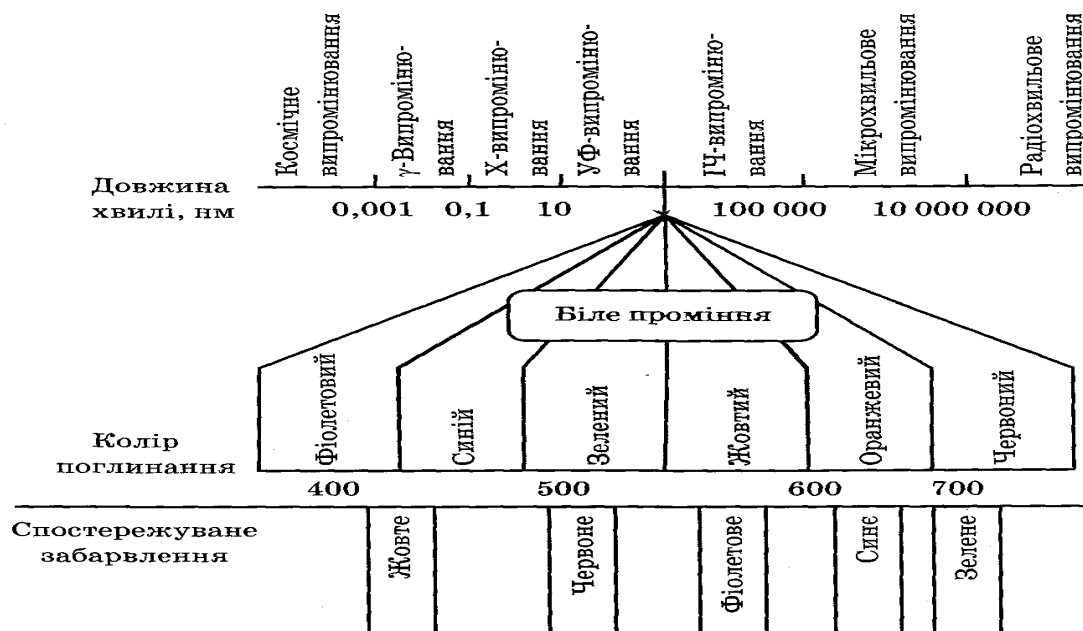


Рис. 1.2. Схема спектра електромагнітного випромінювання

Оскільки будь-яка речовина містить електрони, всі речовини поглинають ультрафіолетове або видиме випромінювання певної довжини хвилі. Через це ми бачимо речовини забарвленими. Якщо для збудження електронів потрібна дуже велика енергія, яка відповідає ультрафіолетовій ділянці електромагнітного спектра (диву рис. 1.2), то речовина видається нам безбарвною. Натомість речовини матимуть дуже яскраве забарвлення, якщо вони поглинатимуть енергію у видимій ділянці електромагнітного спектра.

Наприклад, калій хромат (K_2CrO_4) — яскраво-жовтий, а калій перманганат ($KMnO_4$) — яскраво-пурпуровий. Утім, забарвлення, яке ми бачимо, є доповнюючим щодо кольору поглинутого проміння; доповнюючий колір залишається в суцільному спектрі видимого проміння після того, як з нього виокремлено будь-який спектральний колір. Отже, жовтий колір буде мати речовина, яка поглинула синю ділянку видимого спектра, а пурпуровий — зелену (див. рис. 1.2). Усі органічні та значна частина неорганічних речовин поглинають проміння в інфрачервоній (14) ділянці електромагнітного спектра. В ІЧ-спектрі є багато смуг поглинання, і цей спектр можна використовувати як "відбитки пальців" для ідентифікації певної сполуки. Точна збіжність ІЧ-спектрів двох сполук є свідченням того, що це одна й та ж сполука. Аналіз смуг поглинання ІЧ-спектрів дає змогу отримувати певну інформацію про будову речовин. Оскільки в молекулах атоми сполучені між собою хімічними зв'язками, то, поглинаючи енергію ІЧ-випромінювання, атоми починають коливатися навколо цих зв'язків. Для збудження коливного руху потрібно, щоб випромінювання мало певну частоту, величина якої залежить від того, які саме атоми і як міцно сполучені між собою. Групам $C=O$, $O-H$ та іншим групам атомів відповідають характеристичні довжини хвиль поглинання, та їхню наявність у молекулах можна виявити з допомогою ІЧ-спектра. На рис. 1.3 показано деякі типи коливних рухів атомів, сполучених різними хімічними зв'язками, і характеристичні довжини хвиль, котрі відповідають цим коливанням.

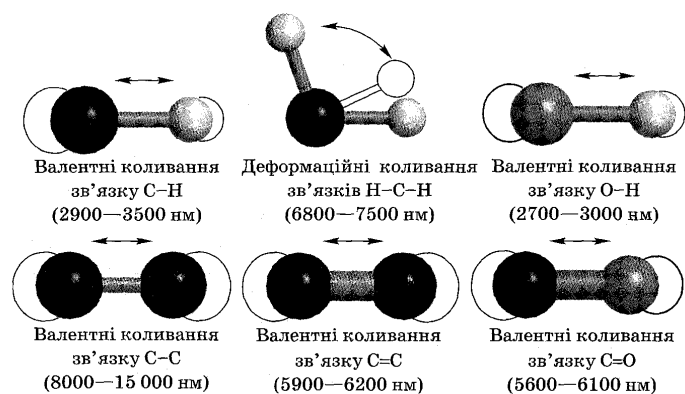


Рис. 1.3. Деякі типи коливання груп атомів і відповідні їм характеристичні довжини хвиль

На рис. 1.4 зображено ІЧ-спектри двох неорганічних речовин у твердому стані — CO_2 і H_2O . На графіку ІЧ-спектри зображають як залежність пропускання світла ($y\%$) від довжини хвилі λ .

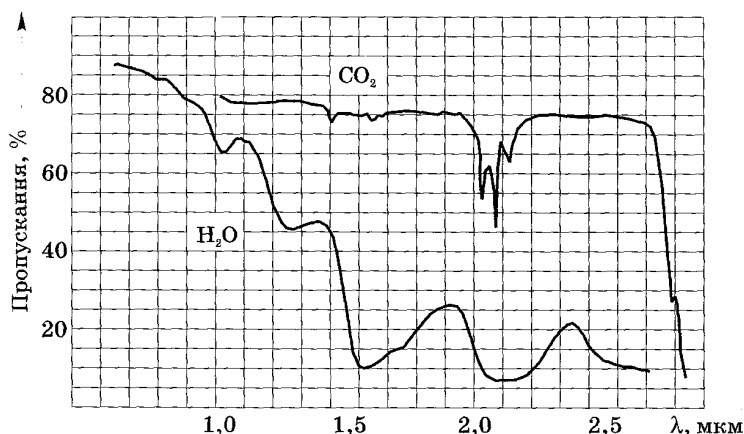


Рис. 1.4. Спектр поглинання твердих CO_2 ($-190\text{ }^\circ\text{C}$) і H_2O ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) в інфрачервоній ділянці.

Отже, молекулярні спектри містять важливу інформацію про кількісні характеристики хімічних зв'язків у молекулах.

Методи дифракції X-променів

На явищі дифракції X-променів (рентгенівського випромінювання) ґрунтується вивчення атомної структури кристалічних речовин. X-промені — це електромагнітні коливання з довжинами хвиль Å , від 1—100 Å (див. рис. 1.2), сумірними з міжатомними відстанями у кристалах. Джерелом X-променів слугує електронна рентгенівська лампа (рис. 1.5). У цій лампі електрони випускаються розжареним катодом (вольфрамовою ниткою чи

спіраллю), прискорюються електричним полем і скеровуються на металевий анод. Енергія електронів при їхньому різкому гальмуванні в речовині анода перетворюється на фотони X-випромінювання. Спектр X-променів доволі складний (рис. 1.6), він містить поліхроматичну (білу) та монохроматичну (характеристичну) складові. Характеристичне проміння виникає під дією високої напруги (~30—50 кВ), складається з окремих ліній серії K_α і K_β , а довжина хвилі для відповідних спектральних серій визначається природою анода.

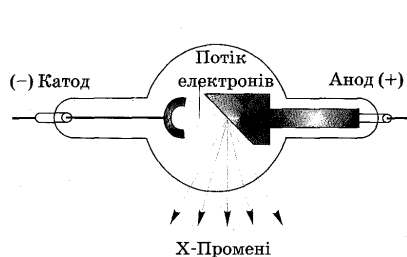


Рис. 1.5. Схематичне зображення рентгенівської лампи

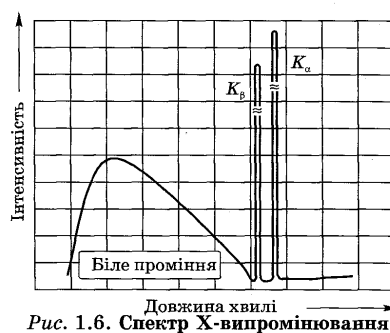


Рис. 1.6. Спектр X-випромінювання

У рентгеноструктурному аналізі найчастіше використовують монохроматичне K_α —випромінювання Мо ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), Fe ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$), Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Co ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$) або Cr ($\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$), з яких виготовляють анод. Якщо скерувати потік X-променів на скупчення атомів (на моно- або полікристалічний зразок) (рис. 1.7), то електрони цих атомів взаємодітимуть з падаючою хвилею, розсіюючи її. Розсіяні (дифраговані) в різних напрямках X-промені інтерферують (тобто гасять або підсилюють один одного), внаслідок чого виникає інтерференційна картина (закономірно розміщені у просторі рефлекси), характер якої залежить від розміщення атомів у кристалі.

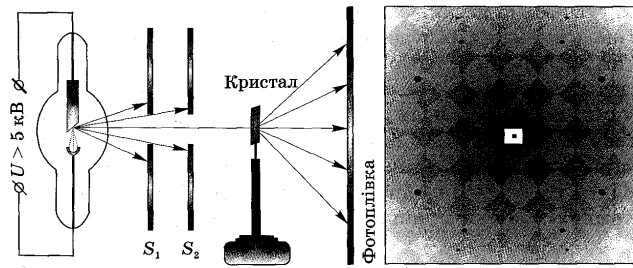


Рис. 1.7. Схема утворення дифракційної картини від кристала (дослід Лауе)

Структура кристалів — тривимірно-періодична. Якщо уявно дробити кристал, то можна отримати певний елементарний багатогранник (рис. 1.8), який зберігатиме всі елементи симетрії і будови вихідного кристала і який втрачатиме ці властивості при подальшому його дробленні. Отже, весь кристал можна розглядати як такий, що складається з однакових закономірно заповнених атомами паралелепіпедів, паралельних один одному, які дотикаються один до одного цілими гранями і щільно заповнюють увесь кристалічний простір. Параметри такого паралелепіпеда, який називають елементарною коміркою кристала, задаються трьома векторними параметрами a , b і c або шістьма скалярними — відтинками a , b і c , відкладеними на відповідних некопланарних осях x , y і z , та кутами α , β і γ між цими осями (рис. 1.8, б).

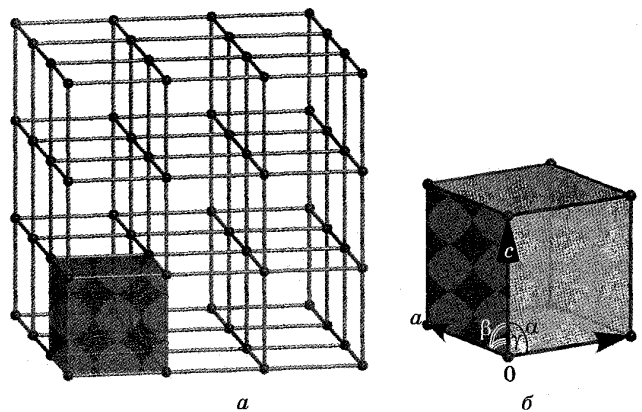


Рис. 1.8. Кристалічна ґратка (а) та елементарна комірка кристала (б)

У подальшому теорія побудови кристалів з елементарних паралелепіпедів еволюціонувалась до уявлень про просторову ґратку як нескінченну систему вузлів, які утворюють нескінченні ряди плоских сіток (див. рис. 1.8, а). Такі уявлення щодо внутрішньої будови кристалів дали змогу створити теорію

кристалічної структури в її сучасному вигляді. Отже, всі кристалічні речовини складаються з атомів, які утворюють кристалічну ґратку, посідаючи місця у її вузлах. Цю ґратку можна розглядати як таку, що складається з серій утворених атомами паралельних площин (плоских сіток), по-різному орієнтованих у просторі. Кількість атомних площин однієї серії нескінченна, як нескінченна й кількість самих серій. Серіям атомних площин приписують індекс hkl (де h, k, l — прості цілі числа).

Дифракцію на кристалах можна інтерпретувати як віддзеркалення X-променів від системи атомних площин кристалічної ґратки (рис. 1.9). Як відомо з оптики, віддзеркалювання видимих променів від звичайного дзеркала може відбуватися під будь-яким кутом, причому кут падіння завжди дорівнює куту відбивання. У випадку віддзеркалювання X-променів від кристалу кут падіння теж дорівнює куту відбивання, однак останнє можливе не під будь-яким кутом. Монохроматичний промінь з певною довжиною хвилі X відбиватиметься від серії паралельних площин кристала лише під чітко визначеними кутами; під іншими кутами промені гаситимуться.

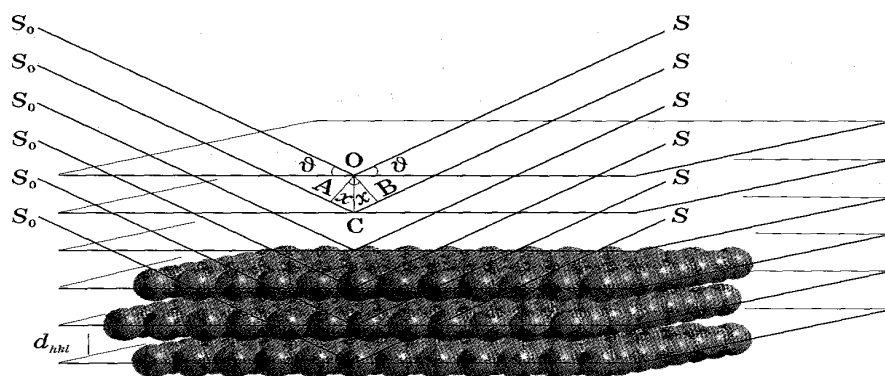


Рис. 1.9. До виведення рівняння Вульфа—Брегга

Між кутом віддзеркалення від серії атомних площин і міжплощинною відстанню у кристалі існує залежність, відома як рівняння Вульфа—Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

де n — порядок відбиття; λ , — довжина хвилі X-променів; d — міжплощинна відстань; θ — напрям поширення розсіяних X-променів під певним кутом стосовно атомних площин. Рівняння Вульфа—Брегга є основою для

визначення параметрів елементарної комірки кристала. Наступним і найважливішим кроком у рентгеноструктурному аналізі є визначення просторового розміщення розсіювальної матерії (атомів, молекул) в елементарній комірці кристала. Ця інформація "закодована" в інтенсивностях розсіяних кристалом променів. Інтегральна інтенсивність I_{hkl} для будь-якого рефлекса з індексом hkl визначається як

$$I_{hkl} = \frac{Vn^2\lambda^3}{\sin 2\theta} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 (F_{hkl})^2 \frac{(1 - \cos^2 2\theta)}{2},$$

де V — об'єм кристала; n — кількість елементарних комірок у кристалі; λ — довжина хвилі випромінювання; e^2/mc^2 — розсіювальна спроможність одного

електрона; $\frac{(1 - \cos^2 2\theta)}{2}$ — множник, який характеризує геометрію зйомки кристала; F_{hkl} — структурна амплітуда розсіяного променя. На рис. 1.10 показано параметри, якими описується розсіяний кристалом X-промінь.

Абсолютне значення структурної амплітуди, отже, встановлюється експериментально на основі вимірювань інтенсивності розсіяного променя:

$$|F_{hkl}| = \sqrt{K \cdot I_{hkl}} \quad (K \text{ — коефіцієнт приведення}).$$

$|F_{hkl}|$ характеризує розсіювальну здатність електронів у заданому напрямку, які містяться в елементарній комірці кристала. Фактично абсолютне значення структурної амплітуди показує, з яких саме атомів складається елементарна комірка кристала. Інша важлива характеристика розсіяного променя — початкова фаза хвилі α — характеризує фазове зміщення хвилі стосовно початку координат, який береться у точці 0 елементарної комірки кристала (див. рис. 1.8, б).

Початкову фазу хвилі стосовно точки відліку визначають математично, використовуючи статистичні методи, і значення цієї величини залежить від просторового розміщення атомів в елементарній комірці кристала.

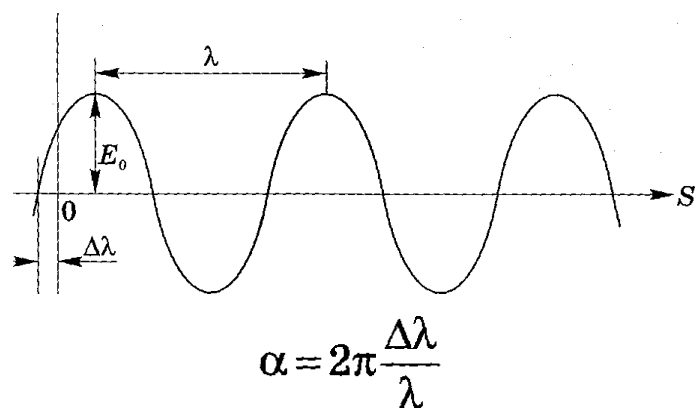


Рис. 1.10. Параметри хвилі розсіяного Х-променя: S — напрямок поширення хвилі; λ — довжина хвилі; E_0 — амплітуда хвилі (для розсіяного променя — F_{hkl}); α — початкова фаза хвилі; 0 — початок відліку

Маючи набір значень F_{hkl} і α_{hkl} для кожного розсіяного променя з індексом hkl , можна обчислити значення електронної густини ρ_{xyz} у будь-якій точці (xyz) елементарної комірки з об'ємом V :

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}].$$

цю формулу використовують у структурному аналізі для обчислення розподілу електронної густини в кристалі — як функції координат x , y , z . При цьому вважають, що ядра атомів містяться в центрах високої концентрації електронних згустків. Таким чином, у результаті рентгеноструктурного аналізу отримують розподіл електронної густини в кристалі. На рис. 1.11 показано фрагмент картини електронної густини для кристалів $[\text{Si}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CC}_2\text{H}_5)]$, а на рис. 1.12 зображено елементарну комірку цього ж кристала з розміщеними в ній атомами.

Електронна та йонна мікроскопії

Хоч метод дифракції Х-променів і дає змогу визначати розташування окремих атомів у кристалі, все ж безпосередня візуалізація атомів з його допомогою неможлива. Бачити зображення індивідуальних молекул і атомів стало можливим завдяки успіхам електронної та йонної мікроскопії.

Електронний мікроскоп дає змогу бачити такі малі предмети, яких не видно у світловому мікроскопі. Так, в електронній мікроскопії зображення

отримують за допомогою електронів, які проходять крізь об'єкт чи віддзеркалюються від його поверхні. Електронні пучки формуються електронно-оптичними системами з використанням магнітних луп. Зображення об'єкта фіксують на люмінесцентних екранах, фотоплівці, моніторі тощо. Магнітна лупа — це циліндрично симетричний електромагніт із дуже гострими концентричними вістрями полюсів, які створюють на малій ділянці надзвичайно сильне неоднорідне магнітне поле.

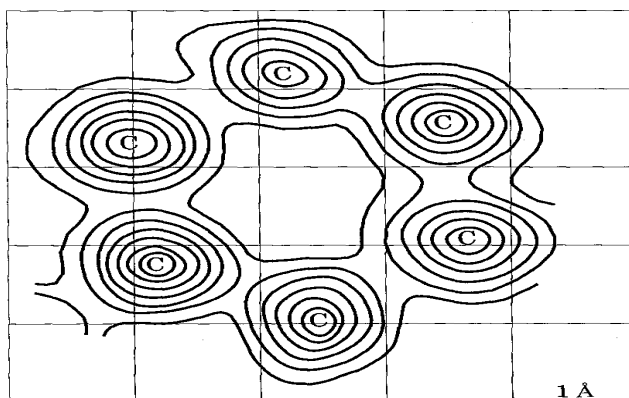


Рис. 1.11. Розподіл електронної густини в бензеновому кільці молекули аліл-фенілацетилену в структурі комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (ядра атомів Карбону містяться в центрі контурів електронної густини)

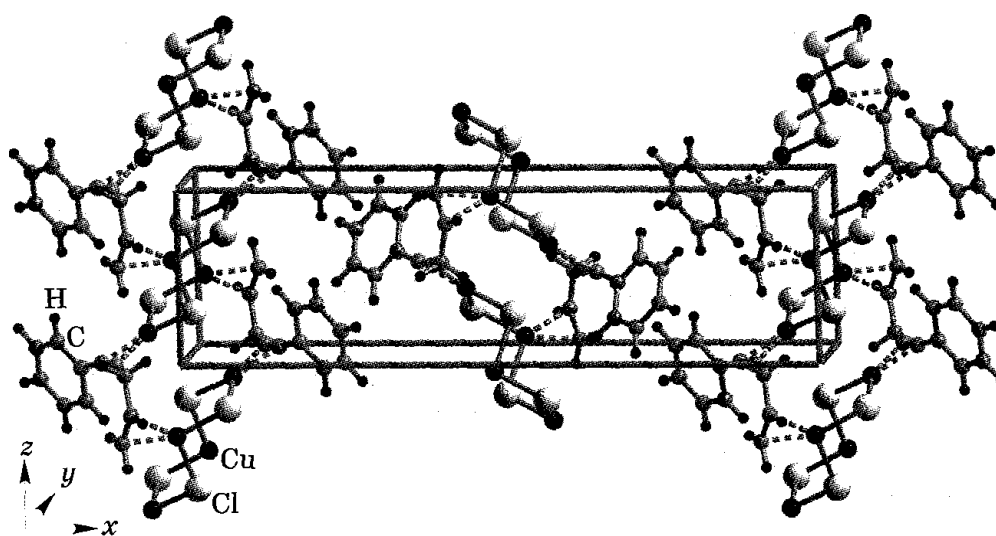


Рис. 1.12. Кристалічна структура $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (просторова група симетрії — $P2_1/a$; параметри елементарної комірки — $a = 24,117(7)$, $b = 7,498(2)$, $c = 6,514(2)$ Å, $\gamma = 95,91(2)^\circ$)*

Це поле фокусує електрони, які проходять крізь цю ділянку. На рис. 1.13 показано ділянку поблизу вістря полюсів електромагніту. З точкового

джерела (скупчення атомів, які розсіюють електрони) два електрони *a* і *б* поширюються під певним кутом стосовно вертикальної осі. Коли електрон *a* дійде до силових ліній магнітного поля, горизонтальна складова цього поля завертатиме цей електрон убік (за площину рисунка). Натомість вертикальна складова магнітного поля надаватиме електроніві імпульс у напрямку вздовж вертикальної осі. Тільки-но електрон *a* залишить межі магнітного поля, бічний рух знімається і електрон рухатиметься по траєкторії, паралельній вертикальній осі. На частинку *б* діятимуть аналогічні сили. На рис. 1.13 можна також бачити, як розбіжні електрони *a* і *б* збираються в паралельний пучок. Якщо зверху помістити ще одну таку саму лупу, яка фокусуватиме ці електрони вже в одну точку, то на екрані, поставленому після цієї фокусної точки, ми матимемо збільшене зображення об'єкта — джерела електронів. Найкращі моделі сучасних електронних мікроскопів забезпечують роздільну здатність до 2 А, у приладах середнього класу роздільна здатність становить ~ 5 А. На рис. 1.14, *a* показано електронну мікрофотографію поверхні надпровідникового матеріалу, а на рис. 1.14, *б* — проекцію його кристалічної структури на площину x_2 . Надзвичайно цікаві результати отримують з допомогою іншого пристрою — йонного мікроскопа. Йонний мікроскоп, який працює на принципі йонної емісії, дає змогу збільшувати зображення об'єктів у 2 000 000 разів. Цей результат більш ніж удесятеро перевищує показники найкращих моделей електронних мікроскопів.

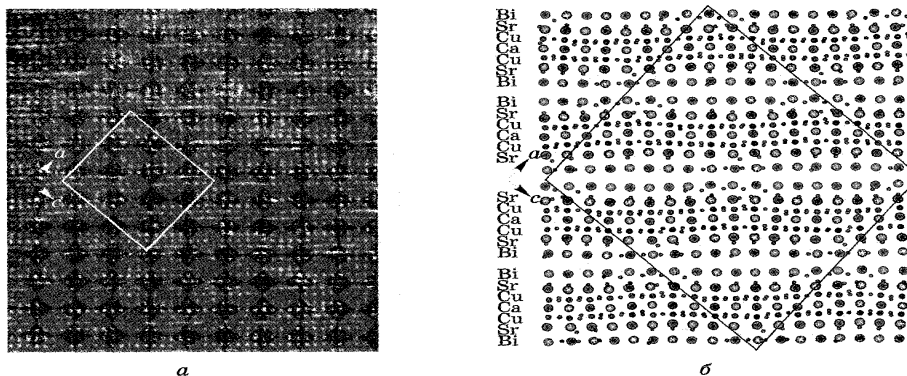


Рис. 1.14. Мікрофотографія поверхні кристала $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, отримана за допомогою електронного мікроскопа з великою роздільною здатністю (а), і проєкція на площину xz його рентгенівської кристалічної структури (вказано основний катіон кожного шару, малі кружечки — атоми Оксигену) (c ; $a = 37,754$, $b = 5,4109$, $c = 41,070$ Å, $\beta = 103,58^\circ$) (б)*

Робота йонного мікроскопа зумовлена потужними полями, які виникають навколо вістря металевої голки. Влаштований цей прилад так, як це показано на рис. 1.15. Дуже тонку голку, діаметр кінчика якої не перевищує 1000 Å, поміщають у центр скляної сфери, з якої випомповують повітря. Внутрішня поверхня сфери вкрита тонким провідним шаром флуоресцентної речовини, і між голкою та флуоресцентним покриттям створюється дуже висока різниця потенціалів (20—50 кВ). Голка стосовно флуоресцентного екрана заряджена позитивно. Колбу наповнюють розрідженим гелієм (~0,005 мм рт. ст.). Тільки-но атом Гелію зіткнеться з кінчиком вістря голки, потужне поле зриває з нього електрон і атом Гелію заряджається позитивно. Далі йон Гелію рухається з прискоренням уздовж силових ліній поля, доки не поцілить в екран.

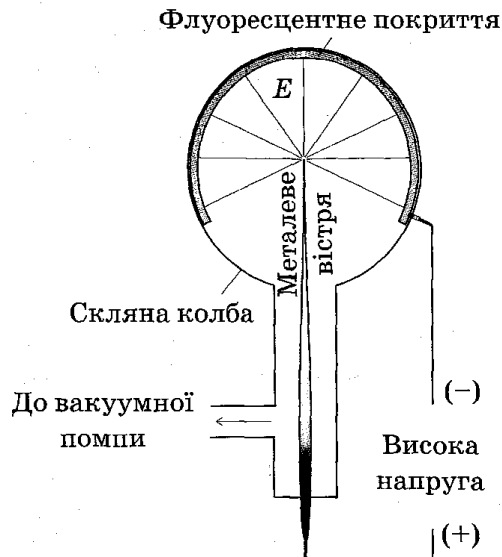


Рис. 1.15. Йонний мікроскоп

Поціливши в екран, йон Гелію викликає в цьому місці світіння. Йони, які поцілили в задану точку флуоресцентної поверхні, — це відображення поверхні кінчика голки. На рис. 1.16, *a* видно, які результати отримують з допомогою йонного мікроскопа, голка в якому виготовлена з Ni_4Mn . Розміщення плям (світліших і темніших цяточок) на флуоресцентному екрані показує, як розташовані окремі атоми на вістрі голки. Як бачимо, окремі плями-цяточки утворюють концентричні кільця. Чому це так? Щоб це зрозуміти, спробуємо уявити собі великий ящик, ущерть заповнений кульками. В ящику кульки вкладені дуже щільно. Якщо з цього ящика виокремити приблизно сферичну частину, то побачимо картину концентричних кілець, характерну для атомної структури. На рис. 1.16, *б* зображено комп'ютерну модель атомної структури Ni_4Mn . Світлі атоми, які утворюють концентричні кільця, містяться дещо вище поверхні кулі, утвореної атомами світло-сірого відтінку. Імовірність того, що атоми, які дещо виступають, стикатимуться з атомами Гелію частіше, є більшою. Тому вони на флуоресцентному екрані і спалахуватимуть частіше і, отже, цяточки будуть світлішими.

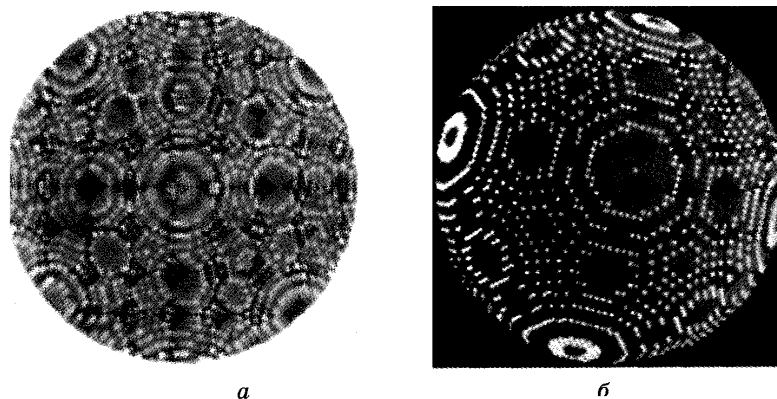


Рис. 1.16. Мікрофотографія вістря голки Ni_4Mn , отримана методом йонної мікроскопії (а), і комп'ютерна модель поверхні вістря цієї голки (б)*

Отож, у середині ХХ ст. з допомогою йонного мікроскопа людству вперше вдалося побачити атоми. Чудове досягнення, та ще й отримане з допомогою такого простого пристрою! Тепер учені мають змогу безпосередньо бачити, яку будову мають молекули, і починають розуміти, чому речовини поводяться саме так, а не інакше.

Базові поняття атомно-молекулярного вчення

Усе, що існує довкола нас, усі предмети, які нас оточують (склянка води, шматочок скелі, крупинка кухонної солі, врешті-решт Всесвіт), усе побудоване з атомів різних хімічних елементів, кількість яких ледь перевищує сотню. До хімічних елементів належать, наприклад, атоми Гідрогену, Оксигену, Карбону, Сульфуру, Купруму тощо. Ці атоми були названі хімічними елементами тому, що їх неможливо розкласти на більш прості складові частинки шляхом нагрівання, висушування, кип'ятіння, обробкою кислотами або іншими способами, якими зазвичай користуються хіміки під час здійснення перетворень речовин. Щоправда, фізики знайшли більш ефективні методи і з допомогою потужних прискорювачів елементарних частинок можуть розщеплювати атоми хімічних елементів на електрони, протони та інші фундаментальні частинки.

Атом, молекула, йон

Атом має складну будову, він складається з центрального позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів, які компенсують заряд ядра. Належність атома до того чи іншого хімічного елемента визначається зарядом його ядра.

Хімічний елемент — це вид атомів, які мають однаковий заряд ядра (протонне число) та певне середнє алгебричне значення атомної маси

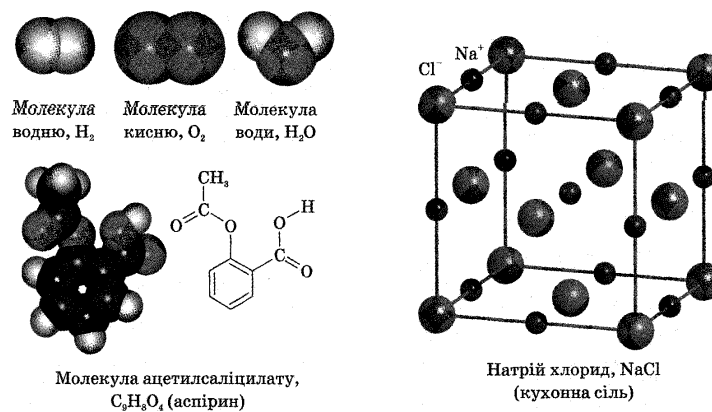
Атом — це найменша електронейтральна частинка хімічного елемента, яка складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів і є носієм хімічних властивостей елемента.

Коли атоми взаємно наблизяться настільки, що їхні зовнішні електрони почнуть взаємодіяти між собою, то між атомами виникають значні сили притягання, які утримують їх разом хімічним зв'язком. Так виникають хімічні сполуки.

Хімічна сполука — це абстрактне поняття, яке використовують для визначення речовин, у яких атоми одного або різних хімічних елементів сполучені між собою тим чи іншим видом хімічного зв'язку.

Сполука, яка утворюється поєднанням атомів одного і того ж хімічного елемента, називається ***простою речовиною***, поєднання ж атомів різних хімічних елементів призводить до утворення ***складних речовин (хімічних сполук)***.

Наприклад, у таких простих речовин, як водень (H_2) чи кисень (O_2), поєднуються між собою тільки атоми Гідрогену чи тільки атоми Оксигену. У хімічній сполуці воді (H_2O) — поєднуються між собою атоми Гідрогену і Оксигену, а аспірин (ацетилсаліцилова кислота) складається з атомів Карбону, Гідрогену і Оксигену. Багато речовин, як простих, так і хімічних сполук, мають молекулярну будову, тобто складаються з окремих молекул.



Молекула — це найменша частинка речовини, яка складається з атомів одного або різних хімічних елементів, має сталий склад, характеризується наявністю просторово орієнтованих хімічних зв'язків і визначає фізичну й хімічну індивідуальність цієї речовини.

Однак не всі сполуки належать до молекулярних. Велика група неорганічних сполук має йонну природу, і хімічний зв'язок у таких сполуках виникає внаслідок електростатичного притягання протилежно заряджених йонів. Прикладом йонної сполуки є натрій хлорид (NaCl).

Йоном називають атом, який віддав або приєднав один чи декілька електронів і, отже, став електрзарядженим.

Якщо атом віддає електрони, то він стає позитивно зарядженим і така частинка називається *катіоном*, якщо ж атом приєднує електрони, він перетворюється на негативно заряджену частинку, яку називають *аніоном*.

Мас-спектрометрія

Маси атомів, як і їхні розміри, дуже малі, від 10^{-24} до 10^{-22} г. Замість реальних мас атомів використовують відносні атомні маси (A_r). Раніше відносні атомні маси визначали як:

$$\text{Відносна атомна маса} = \frac{\text{Маса атома будь-якого елемента}}{\text{Маса атома Гідрогену}}$$

Отже, відносна атомна маса визначалась як відношення маси атома будь-якого елемента до маси атома найлегшого елемента, тобто атома Гідрогену.

A_2 показує, у скільки разів будь-який заданий атом важчий від атома Гідрогену. Виникає природне запитання: а яка ж маса атома Н і, взагалі, чи можна зважувати окремі атоми? Сьогодні це зробити можна. Маси атомів і молекул визначають з допомогою мас-спектрометрії. Мас-спектрометр (рис. 1.17) було розроблено англійським фізиком Ф. У. Астоном 1919 р. В основі масспектрометра лежить принцип роботи приладу Дж. Томсона для вимірювання співвідношення e/m .

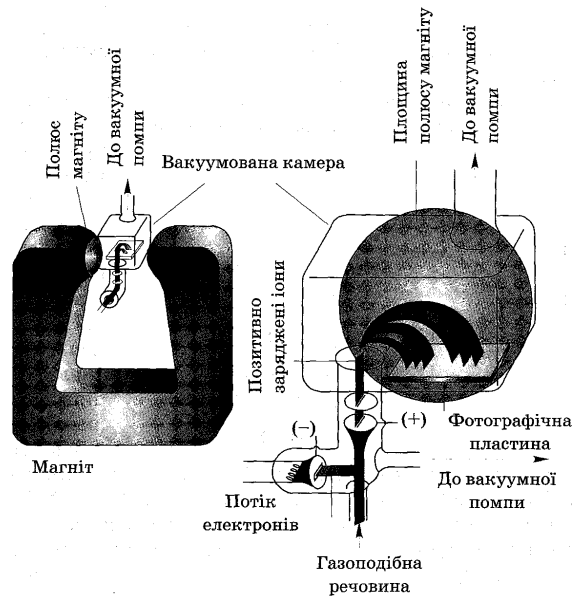


Рис. 1.17. Схематичне зображення мас-спектрометра

У мас-спектрометрі формується потік позитивно заряджених частинок величезної енергії. Такі частинки з'являються після бомбардування струменя будь-якої газоподібної речовини електронами. Під час такого бомбардування з атомів газу вибиваються електрони. Далі в електричному полі заряджені частинки речовини розганяються до певної швидкості. Рухаючись прямолінійно, заряджені частинки потрапляють до магнітного поля. Між полюсами магніту заряджені частинки викривляють свою траєкторію певним чином, після чого їх реєструють. Величина відхилення в магнітному полі залежить від сили цього поля, а також від електричного заряду частинки, її швидкості та маси. Тоді:

$$m_{\text{атома}}(r) = \frac{eH^2 r^2}{2U},$$

де e — заряд електрона ($1,60218 \cdot 10^{-19}$ Кл, або (А · с)); H — магнітна індукція (Вб/м², або кг/А · с²); r — радіус кривини (м); V — напруга (кВ, або кг · м² · 10³/А · с³).

Усі ці величини, крім маси, можна зробити сталими величинами за допомогою регулюючих пристроїв приладу. Тоді величина відхилення зарядженого потоку частинок від прямолінійної траєкторії виявиться залежною лише від маси цих частинок. Визначивши величину відхилення (радіус кривини), можна визначити масу відповідних частинок. Маса атома Гідрогену (як сума мас заряджених частинок H^+ і e^-), визначена мас-спектрометрично, становить $m_H = 1,673534 \cdot 10^{-24}$ г. На рис. 1.18 зображено мас-спектр купрум(II) нітрату. Висота кожного піка вказує на кількість йонів (у відносних одиницях), які зумовлюють появу заданого піка. Відношення маса/заряд для кожного йона обчислюють за значенням прискорювальної напруги, за якою реєструється відповідний пік. Для багатьох йонів заряд дорівнює 1 елементарній одиниці заряду, і відношення маса/заряд чисельно дорівнює масі йона. Піки на записаному мас-спектрі відповідають таким йонам: $63 = {}^{63}\text{Cu}^+$;

$65 = {}^{65}\text{Cu}^+$; $79 = {}^{63}\text{CuO}^+$; $81 = {}^{65}\text{CuO}^+$; $125 = {}^{63}\text{CuNO}_3^+$; $127 = {}^{65}\text{CuNO}_3^+$;
 $187 = {}^{63}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$; $189 = {}^{65}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$.

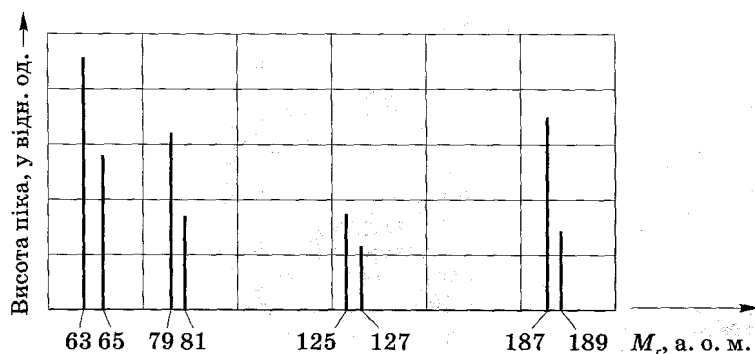


Рис. 1.18. Мас-спектр $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^*$

Індекс у лівому верхньому куті перед символом елемента — це так зване масове число елемента.

Відносні атомні й молекулярні маси. Моль. Мольна маса речовини

Оскільки відносні атомні маси тепер визначаються мас-спектрометрично, а хіміки найчастіше працюють з леткими сполуками карбону, то за стандарт бирають масу $1/12$ частини атома $^{12}_6\text{C}$ (вуглецева шкала). Тоді:

$$\text{Відносна атомна маса} = \frac{\text{Маса атома будь-якого елемента}}{1/12 \text{ маса атома Карбону } ^{12}_6\text{C}}$$

У вуглецевій шкалі відносна атомна маса $^{12}_6\text{C}$ дорівнює 12,0000, а відносна атомна маса ^1_1H — 1,0078. Відносна атомна маса A_r — це безрозмірна величина. Втім, маси атомів виражають в атомних одиницях маси (а. о. м.). За атомну одиницю маси беруть $1/12$ маси атома карбону $^{12}_6\text{C}$ (рис. 1.19), яка дорівнює $1,6605402 \cdot 10^{-24}$ г. Власне цю масу й приймають за 1 а. о. м.

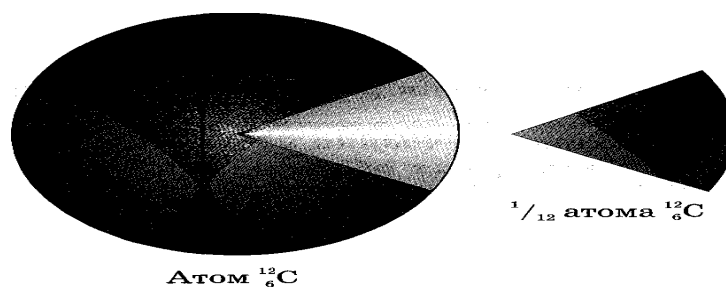
Отже, маса атома ^6_6C дорівнює 12,0000 а. о. м., а маса атома ^1_1H — 1,0078 а. о. м. Щоб виразити масу будь-якого атома в а. о. м., треба його відносну атомну масу, яка не має розмірності, помножити на 1 а. о. м., тобто:

$$m_{\text{атома}} (\text{а. о. м.}) = \frac{m_{\text{атома}} (\text{г})}{m_{1/12 \text{ атома } ^{12}_6\text{C}} (\text{г})} \cdot m_{1/12 \text{ атома } ^{12}_6\text{C}} (\text{а. о. м.}) = A_r \cdot 1 (\text{а. о. м.})$$

Оскільки атом Карбону майже у 12 разів важчий, ніж атом Гідрогену, то 12 г вуглецю міститиме таку ж кількість атомів, яку міститиме 1,0078 г (≈ 1 г) атомарного Гідрогену. Це твердження справедливе і для вираженої у грамах відносної атомної маси будь-якого елемента. Наприклад, 4 г Гелію і 200 г ртуті містять однакову кількість атомів. Цю кількість атомів визначають за відношенням вираженої у грамах відносної атомної маси будь-якого елемента до маси (у г) окремого атома цього ж елемента і називають сталою Авогадро (N_A):

$$N_A = \frac{A_r \cdot 1 (\text{г})}{m_{\text{атома}} (\text{г})} = 6,0221367 \cdot 10^{23}$$

Моль — це така кількість елементарних об'єктів речовини (атомів, молекул, йонів, формульних одиниць тощо), яка чисельно дорівнює кількості атомів, що міститься в 12 г нукліду Карбону, а саме $6,022 \cdot 10^{23}$ атомів.



Маса $1/12$ атома $^{12}_6\text{C}$ (г) = $1,6605402 \cdot 10^{-24}$ г
 Маса $1/12$ атома $^{12}_6\text{C}$ (а. о. м.) = 1 а. о. м.

Рис. 1.19. Атомна одиниця маси

Отже, $6,022 \cdot 10^{23}$ елементарних об'єктів будь-якої речовини називають молям цієї речовини. Так $6,022 \cdot 10^{23}$ атомів Алюмінію становлять 1 моль алюмінію; $6,022 \cdot 10^{23}$ молекул водню — це 1 моль водню, а $6,022 \cdot 10^{23}$ електронів — це 1 моль електронів. Символ моля — ν (моль). Як A_r , відносна молекулярна маса M_r сполуки визначається так:

$$M_r = \frac{m_{\text{молекули}}(\text{г})}{1,6605402 \cdot 10^{-24}(\text{г})}$$

Відносна молекулярна маса сполуки, виражена в грамах, відповідає одному молю цієї сполуки. Так, 44 г карбон(IV) оксиду (CO_2) — 1 моль CO_2 , який містить $6,022 \cdot 10^{23}$ молекул. Для йонних сполук, які не мають молекулярної будови, треба звертатися до *формульної одиниці* сполуки. Формульна одиниця натрію хлориду — Na^+Cl^- , отже, відносна молекулярна маса однієї формульної одиниці, виражена в грамах, дорівнює 58,5 г, і це відповідає 1 моль натрію хлориду.

Масу одного моля будь-якої речовини називають мольною масою речовини.

Мольна маса речовини (M) має розмірність г/моль. Мольна маса натрію дорівнює 23 г/моль, а натрію гідроксиду (NaOH) — 40 г/моль. Якщо маємо m г речовини з мольною масою M г/моль, то кількість молів речовини обчислюють за формулою:

$$\nu(\text{моль}) = \frac{m(\text{г})}{M(\text{г/моль})}$$

Кількість молів речовини ще називають кількістю речовини.

Кількість речовини v — це фізична величина, яка визначається числом елементарних об'єктів речовини.

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. Биография атома, 1984.

20. Лазаров Д. Электрон и химические процессы, 1987.
21. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії, 2009.

Еквіваленти та маси еквівалентів речовин

Тривалий час у хімії існувала плутанина між такими поняттями, як «вага», «маса» та «кількість речовин», з одного боку, та «еквівалент» і «грам-еквівалент» речовини – з іншого. Зокрема, під вагою та кількістю речовини розуміли масу останньої. Однак ці величини принципово відмінні одна від одної, хоч і взаємопов'язані. Під еквівалентом досить довго розуміли не частку формульної одиниці речовини, а відповідну їй масу еквівалента, виражену в кисневих, а пізніше у вуглецевих одиницях. Аналогічно грам-еквівалент тлумачили, як моль мас еквівалентів, виражений у грамах [1,2,3].

Тепер згідно з вимогами Міжнародної системи одиниць СІ треба чітко розрізняти поняття «маса речовини» та «кількість речовини», які далеко не тотожні. Це – дві незалежні фізичні величин, які хоч і взаємопов'язані між собою, є основними в системі СІ [4].

Необхідність у запровадженні та розмежуванні цих двох величин виникла тому, що маса є величиною змінною і залежить від швидкості руху речовини, як це впливає з формули Мінковського-Марич-Ейнштейна:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

де m - маса рухомої речовини; m_0 - маса її відносного спокою; v - швидкість руху речовини; c – швидкість світла у вакуумі. Крім цього, маса речовини залежить також від зміни внутрішньої, особливо під час ядерних перетворень і значно менше – в процесі хімічних реакцій.

Кількість речовини характеризує її корпускулярну природу і пов'язана з числом частинок, а отже, зовсім не залежить від енергетичних перетворень та швидкості руху речовини.

Будь яка речовина складається зі структурних (формульних) одиниць, або частинок. Формульні одиниці (структурні частинки) в хімії це:

- елементарні частинки – електрони, позитрони, мезони, протони, нейтрони, нейтрино тощо;
- атоми (H, He, Na, Fe, P, C, U, Pu та ін.)
- йони (Li^+ , Fe^{2+} , Al^{3+} , NO_2^- , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, H^+ , , $[\text{SiF}_6]^{2-}$, H_3CCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$);
- радикали ($\text{H}_3\text{C}\cdot$, $\text{H}_2\text{N}\cdot$, $\text{NO}\cdot$, $\text{O}_2\text{N}\cdot$; ClO_2 та ін.);
- йони-радикали ($\cdot\text{O}^-$, $\cdot\text{SO}_4^-$ тощо);
- молекули (H_2 , O_3 , P_4 , S_8 , C_{60} , CO , H_2O , HF , SO_2Cl_2 , C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ тощо);
- власне формульні одиниці атомних або йонних кристалів та полімерів (Li^+OH^- , Na^+Cl^- , $\text{K}^+[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[\text{HgCl}_3]^-$, $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$), $(-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-)$ тощо.

Спочатку зупинимося на понятті «кількість речовини».

Кількість речовини ν (символ n_{ν} або ж $n(\nu)$, одиниця – моль)

- фізична величина, пропорційна числу формульних одиниць цієї речовини ($N_{\text{FO}(\nu)}$):

$$n_{\nu} = \frac{N_{\text{FO}(\nu)}}{N_{\text{A}}},$$

де N_{A} – стала Авогадро ($6,02204 \cdot 10^{23}$); символом $N_{\text{FO}(\nu)}$ позначають число частинок речовини ν .

1 (один) моль – це така кількість речовини, яка містить стільки ж формульних одиниць (ФО), скільки атомів міститься в 0,012 кг (12г) ізотопу вуглецю ^{12}C . Число атомів у 12 г вуглецю ^{12}C дорівнює сталій Авогадро, $N_{\text{A}} = 6,02204 \cdot 10^{23}$ /моль.

Цікаво, що тепер слово «моль» після числового значання не відмінюється. Наприклад: 5 моль, 0,15 моль, а не 5 молів, 0,15 моля, як було раніше. Називати фізичну величину n_{ν} є позначенням величини, а не числа. Міжнародна система одиниць СІ забороняє замість «кількість речовини 7

моль» писати і вимовляти «речовина кількістю 7 моль» чи «кількість 7 моль речовини».

Поняття «моль» поширюється на будь-які формульні (структурні) одиниці. Зокрема, мова може йти про:

- кількість електронів ($n_{e^-} = 0,1$ моль);
- кількість атомів ($n_{Th} = 1,5$ моль);
- кількість катіонів ($n_{Ag^+} = 2$ моль);
- кількість аніонів ($n_{ClO_4^-} = 0,5$ моль);
- кількість радикалів ($n_{*OH} = 0,7$ моль);
- кількість молекул ($n_{C_2H_5OH} = 2,75$ моль);
- кількість власне формульних одиниць ($n_{K_2Cr_2O_7} = 1,3$ моль) тощо.

Із запровадженням у хімію нової фізичної величини «кількість речовини» суттєво змінився і зміст самого поняття «еквівалент».

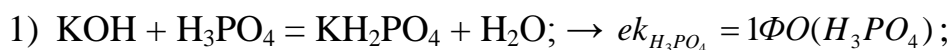
У багатьох хімічних процесах – реакціях «невалентних» перетворень – кислотно-основних, йонообмінних, комплексоутворення тощо та реакціях окиснення-відновлення – бере участь не ціла формульна одиниця, а певна її частка, яку називають еквівалентом.

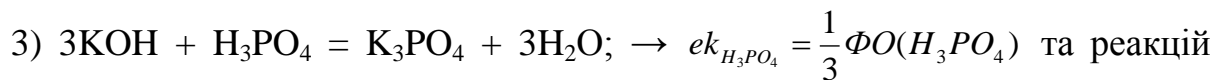
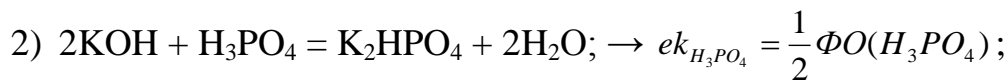
Еквівалент – це умовна частка речовини, яка в Z_B разів менша за відповідну їй формульну одиницю:

$$ek_B = \frac{1\Phi O(B)}{Z_B}, \text{ або просто } ek_B = \frac{1}{Z_B}.$$

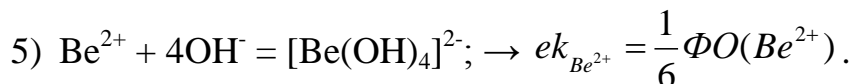
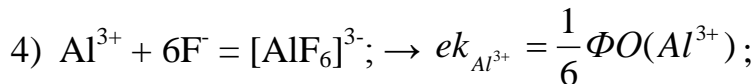
Отже, число $\frac{1}{Z_B}$ буде еквівалентом речовини B , або фактором еквівалентності f_B .

Наприклад, для кислотно-основних реакцій:



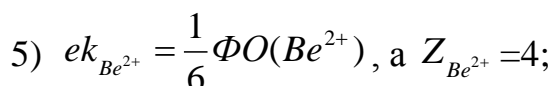
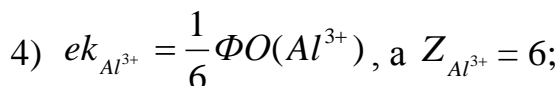
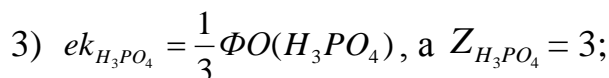
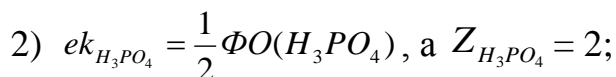
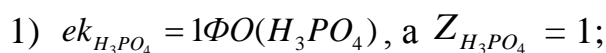


комплексоутворення:



Число Z_B називають також еквівалентним числом, або числом еквівалентності, яке в переважній більшості випадків $Z_B \geq 1$. Воно показує, скільки еквівалентів речовини B містить одна її формульна одиниця.

Так, для розглянутих реакцій маємо:



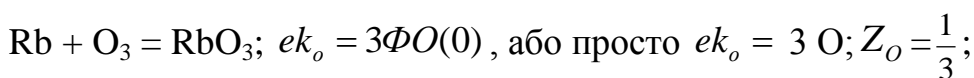
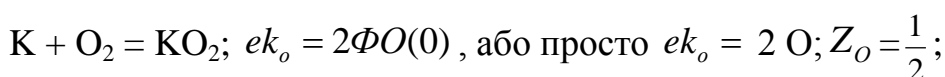
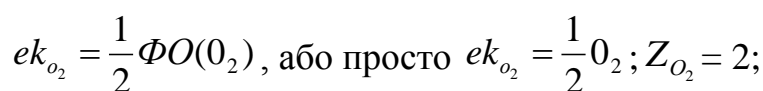
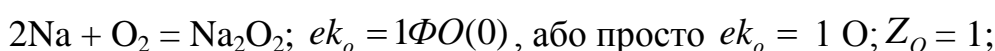
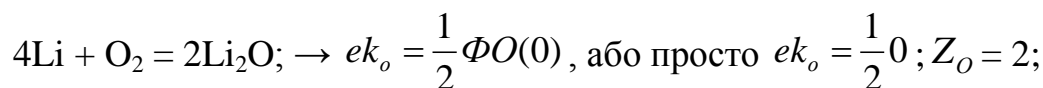
Отже, для реакцій «невалентних» перетворень (кисотно-основних, йонообмінних, комплексоутворення тощо) еквівалент речовини B – це така частка її формульної одиниці (ΦO), яка сполучається, або заміщує 1 формульну одиницю катіона водню чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+) або 1 формульну одиницю аніона OH^- чи F^- .

Для реакцій окиснення-відновлення визначення еквівалентів та еквівалентних чисел відновників і окисників пов'язане з втратою або приєднанням електронів речовиною B .

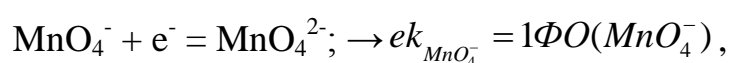
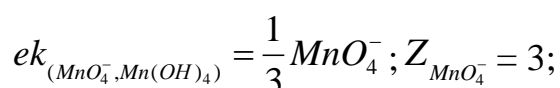
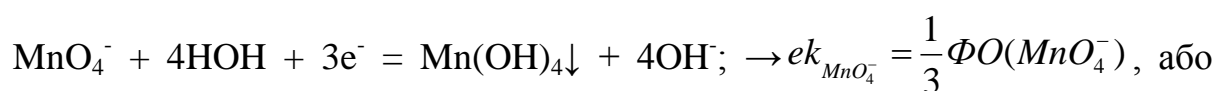
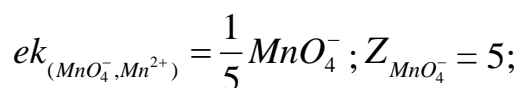
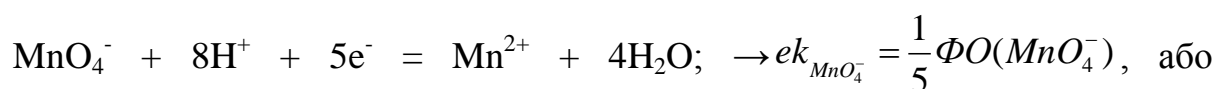
Таким чином, еквівалент відновника B – це така частка його формульної одиниці, яка в процесі реакції віддає 1 електрон.

Відповідно еквівалент окисника B - це така частка його формульної одиниці, яка в процесі реакції приєднує 1 електрон.

Зокрема, у таких окисно-відновних реакціях:



Для реакцій відновлення MnO_4^- -йона у сильноокислому, нейтральному, та сильнолужному середовищах:



$$\eta_{ек}(B) = \frac{N_{ек}(B)}{N_A}$$

Наприклад, $\eta_{ек}(2;Ca^{2+}) = 6$ моль; $\eta_{ек}(6;K_2Cr_2O_7) = 4$ моль (цифри 2 і 6 – визначення еквівалентних чисел).

Оскільки у 1ФО речовини B може міститися Z_B еквівалентів, то

$$N_{ек(B)} = Z_B * N_{ФO(B)}. \text{ Звідси } \eta_{ек}(B) = \frac{Z_B * N_{ФO(B)}}{N_A}$$

Але ж оскільки $\frac{N_{ФO(B)}}{N_A} = \eta_{ек}(B)$ (число формульних одиниць речовини B), то,

зрештою, маємо:

$$\eta_{ек}(B) = Z_B * \eta_B$$

Для реакцій невалентних перетворень *кількість речовини еквівалентів 1 моль* – це така кількість часток її формульної одиниці, яка приєднує або заміщує $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ формульних одиниць катіона гідрогену чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+ , Na^+ тощо) або ж аніона OH чи F^- .

Тепер щодо окисно-відновних реакцій. *Кількість речовини еквівалентів відновника B 1 моль* – це така кількість часток його формульної одиниці, яка в процесі реакції окиснення-відновлення віддає $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ електронів.

Кількість речовини еквівалентів окисника B 1 моль – це така кількість часток його формульної одиниці, яка в процесі реакції окиснення-відновлення приєднує $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ електронів.

Тепер дамо позначення таких величин, як маса еквівалента речовини B та молярна маса еквівалентів речовини B , які раніше називалися відповідно еквівалент та грам-еквівалент.

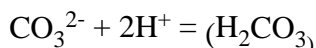
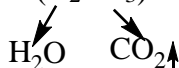
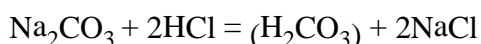
Для реакцій невалентних перетворень (кисотно-основних, йоннообмінних, комплексоутворення тощо) *масою еквівалента речовини B* (символ $m_{ек}(B)$) називають таку його масу (в а.о.м.), яка в процесі реакції приєднує або заміщує 1 формульну одиницю катіона Гідрогену чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+ , Na^+ тощо) або ж аніона OH чи F^- .

Зокрема, у реакціях:



$$ek_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1\Phi O(\text{Na}_2\text{CO}_3); Z_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1, m_{\text{ек}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ а.о.м.};$$

$$ek_{\text{CO}_3^{2-}} = 1\Phi O(\text{CO}_3^{2-}); Z_{\text{CO}_3^{2-}} = 1, m_{\text{ек}}(\text{CO}_3^{2-}) = 60 \text{ а.о.м.};$$



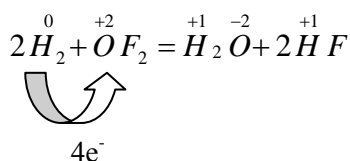
$$ek_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2}\Phi O(\text{Na}_2\text{CO}_3); Z_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2, m_{\text{ек}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{106 \text{ а.о.м.}}{2} = 53 \text{ а.о.м.};$$

$$ek_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{1}{2}\Phi O(\text{CO}_3^{2-}); Z_{\text{CO}_3^{2-}} = 2, m_{\text{ек}}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{60 \text{ а.о.м.}}{2} = 30 \text{ а.о.м.};$$

У окисно-відновних реакціях масою еквівалента речовини відновника B називають таку його масу (в а.о.м.), яка в процесі реакції окиснення-відновлення віддає 1 електрон.

Масою еквівалента речовини окисника B називають таку його масу (в а.о.м.), яка в процесі реакції окиснення-відновлення приєднує 1 електрон.

Так, для реакції згорання суміші простої речовини водню та дифлуорокиснену:



$$ek_{\text{H}_2} = \frac{1}{2}\Phi O(\text{H}_2); Z_{\text{H}_2} = 2, m_{\text{ек}}(\text{H}_2) = \frac{2 \text{ а.о.м.}}{2} = 1 \text{ а.о.м.};$$

$$ek_{\text{OF}_2} = \frac{1}{4}\Phi O(\text{OF}_2); Z_{\text{OF}_2} = 4, m_{\text{ек}}(\text{OF}_2) = \frac{54 \text{ а.о.м.}}{4} = 13,5 \text{ а.о.м.};$$

Для реакцій «невалентних перетворень молярною масою еквівалентів речовини B (символ $M_{ек}(B)$; одиниця – кг/моль або г/моль) називають таку його масу (в кг або г), яка в процесі реакції приєднує або заміщує $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ формульних одиниць катіона Гідрогену чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+ , Na^+ тощо) або ж аніона OH^- чи F^- .

Так, для реакції взаємодії алюміній хлориду з калійним лугом:



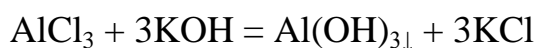
$$ek_{AlCl_3} = 1 \Phi O(AlCl_3); Z_{AlCl_3} = 1, m_{ек}(AlCl_3) = 113,5 \text{ а.о.м.};$$

$$\text{а } M_{ек}(AlCl_3) = 113,5 \text{ г/моль, або } 0,1135 \text{ кг/моль};$$



$$ek_{AlCl_3} = \frac{1}{2} \Phi O(AlCl_3); Z_{AlCl_3} = 2, m_{ек}(AlCl_3) = \frac{113,5 \text{ а.о.м.}}{2} = 56,75 \text{ а.о.м.};$$

$$\text{а } M_{ек}(AlCl_3) = \frac{113,5 \text{ г}}{2} = 56,75 \text{ г/моль, або } 0,05675 \text{ кг/моль};$$



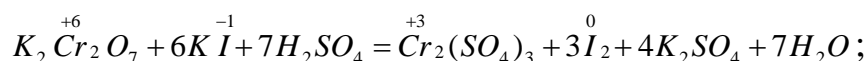
$$ek_{AlCl_3} = \frac{1}{3} \Phi O(AlCl_3); Z_{AlCl_3} = 3, m_{ек}(AlCl_3) = \frac{113,5 \text{ а.о.м.}}{3} = 37,78 \text{ а.о.м.};$$

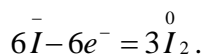
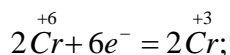
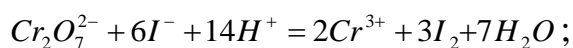
$$\text{а } M_{ек}(AlCl_3) = \frac{113,5 \text{ г}}{3} = 37,78 \text{ г/моль, або } 0,03778 \text{ кг/моль};$$

Для окисно-відновних реакцій молярною масою еквівалентів речовини відновника B називають таку його масу (у кг або г), яка в процесі реакції окиснення-відновлення віддає $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ електронів.

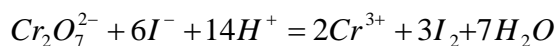
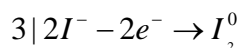
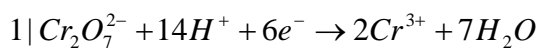
Молярною масою еквівалентів речовини окисника B називають таку його масу (у кг або г), яка в процесі реакції окиснення-відновлення приєднує $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ електронів.

Приклад 1. Обчислити еквівалент, еквівалентне число, кількість речовини еквівалентів та молярну масу еквівалентів $K_2Cr_2O_7$ у реакції відновлення його калій йодидом у кислому середовищі:





або



З рівняння видно, що 1 ФО (1 моль) аніонів $Cr_2O_7^{2-}$ еквівалентна в цій реакції 14 ФО (моль) катіонів H^+ або 6 ФО (моль) аніонів I^- . Але ж водневі катіони відіграють тут роль середовища, а окисленню-відновленню піддаються лише аніони I^- та $Cr_2O_7^{2-}$. Саме тому еквівалент, кількість речовини еквівалентів, маса еквіваленту та молярна маса еквівалентів $Cr_2O_7^{2-}$ (а також і $K_2Cr_2O_7$) визначається не за числом йонів Гідрогену, а за числом атомів простої речовини Йоду, що виділяється внаслідок окиснення йодид-йонів. А оскільки 1 ФО $Cr_2O_7^{2-}$ виділяє 6 атомів Йоду, то й еквівалент $Cr_2O_7^{2-}$ ($K_2Cr_2O_7$) дорівнюватиме $\frac{1}{6}$ його формульної одиниці.

До цього результату можна дійти, обчисливши число електронів, які приєднує, відновлюючись, аніон $Cr_2O_7^{2-}$. Якщо в цій реакції $Cr_2O_7^{2-}$ приєднують 6 електронів, то й еквівалент $Cr_2O_7^{2-}$ ($K_2Cr_2O_7$) становитиме $\frac{1}{6}$ його формульної одиниці. Отже, для розглянутої реакції:

$$ek_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{1}{6} \Phi O(Cr_2O_7^{2-}); Z_{Cr_2O_7^{2-}} = 6;$$

$$ek_{K_2Cr_2O_7} = \frac{1}{6} \Phi O(K_2Cr_2O_7); Z_{K_2Cr_2O_7} = 6;$$

$$ek(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{6} \text{ моль } Cr_2O_7^{2-};$$

$$ek(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} \text{ моль } K_2Cr_2O_7;$$

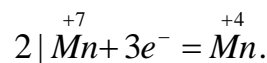
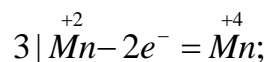
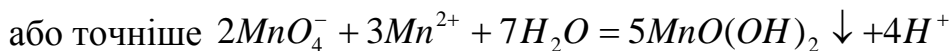
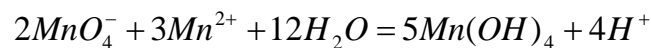
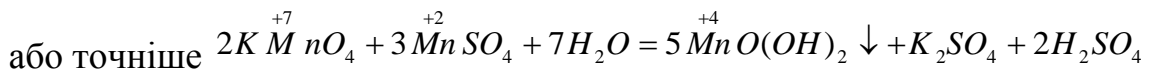
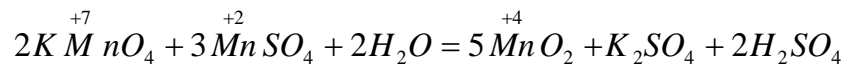
$$m_{ек}(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{6} \cdot 216 \text{ а.о.м.} = 36 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ек}(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} \cdot 294 \text{ а.о.м.} = 49 \text{ а.о.м.};$$

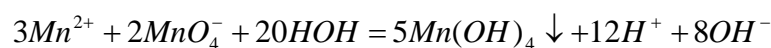
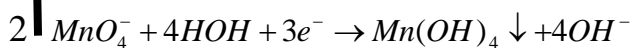
$$M_{ек}(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{6} \cdot 216 \text{ г} = 36 \text{ г/моль, або } 0,036 \text{ кг/моль};$$

$$M_{ек}(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} \cdot 294 \text{ г} = 49 \text{ г/моль, або } 0,049 \text{ кг/моль}.$$

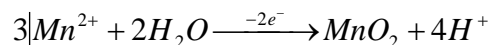
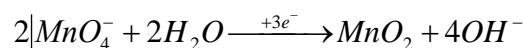
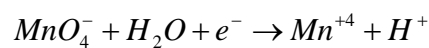
Приклад II. Реакція Гайярда.



або



або



$$ek_{MnO_4^-} = \frac{1}{3} \Phi O(MnO_4^-); Z_{MnO_4^-} = 3;$$

$$ek_{Mn^{2+}} = \frac{1}{2} \Phi O(Mn^{2+}); Z_{Mn^{2+}} = 2;$$

$$ek_{KMnO_4} = \frac{1}{3} \Phi O(KMnO_4); Z_{KMnO_4} = 3;$$

$$ek_{MnSO_4} = \frac{1}{2} \Phi O(MnSO_4); Z_{MnSO_4} = 2;$$

$$n_{ek}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} \text{ моль } MnO_4^-;$$

$$n_{ek}(Mn^{2+}) = \frac{1}{2} \text{ моль } Mn^{2+};$$

$$n_{ek}(KMnO_4) = \frac{1}{3} \text{ моль } KMnO_4;$$

$$n_{ek}(MnSO_4) = \frac{1}{2} \text{ моль } MnSO_4;$$

$$m_{ек}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} \cdot 119 \text{ а.о.м.} = 37,67 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ек}(Mn^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot 55 \text{ а.о.м.} = 27,50 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ек}(KMnO_4) = \frac{1}{3} \cdot 158 \text{ а.о.м.} = 52,67 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ек}(MnSO_4) = \frac{1}{2} \cdot 151 \text{ а.о.м.} = 75,50 \text{ а.о.м.};$$

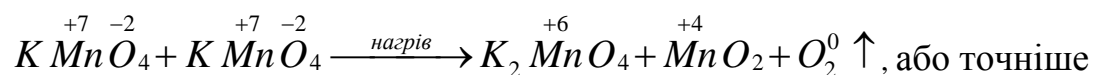
$$M_{ек}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} \cdot 119 \text{ г} = 37,67 \text{ г/моль, або } 0,03767 \text{ кг/моль};$$

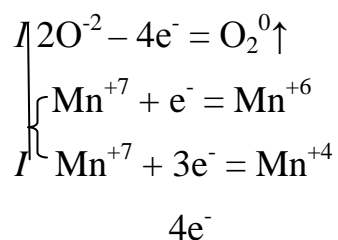
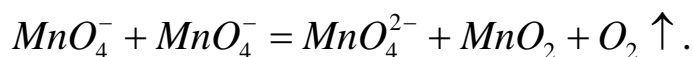
$$M_{ек}(Mn^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot 55 \text{ г} = 27,50 \text{ г/моль, або } 0,02750 \text{ кг/моль}.$$

$$M_{ек}(KMnO_4) = \frac{1}{3} \cdot 158 \text{ г} = 52,67 \text{ г/моль, або } 0,05267 \text{ кг/моль}.$$

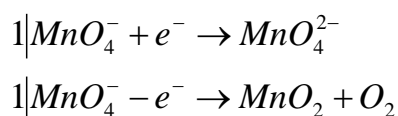
$$M_{ек}(MnSO_4) = \frac{1}{2} \cdot 151 \text{ г} = 75,50 \text{ г/моль, або } 0,0755 \text{ кг/моль}.$$

Приклад III. Термоліз калій перманганату $KMnO_4$





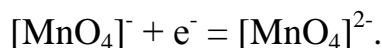
або



Отже, після нагрівання кристалічного $KMnO_4$ один з двох перманганат-йонів MnO_4^- у кристалічній ґратці солі, відновляючись до MnO_2 , повністю руйнується:



У результаті відновлення другого йона MnO_4^- його тетраедрична конфігурація зберігається, але зменшується заряд:



Відбувається перерозподіл електронної густини, а отже, змінюються довжина і енергія ковалентних зв'язків Mn – O. Унаслідок цього утворюється смарагдово-зелений манганат (VI) – йон MnO_4^{2-} з характерними для нього термічною стійкістю, та окисно-відновними властивостями.

Оскільки в цій складній реакції йони MnO_4^- відновлюються неоднаково, утворюючи різні продукти реакції, то й значення еквівалентів, еквівалентних чисел, еквівалентних мас тощо MnO_4^- ($KMnO_4$) будуть різними.

Таким чином, для аніону MnO_4^- і всієї солі $KMnO_4$ яка відновлюється Оксигеном O^{2-} до MnO_4^{2-} (K_2MnO_4), ці значення становитимуть:

$$ek_{(MnO_4^-, MnO_4^{2-})} = 1\Phi O(MnO_4^-); Z_{MnO_4^-} = 1;$$

$$ek_{(KMnO_4, K_2MnO_4)} = 1\Phi O(KMnO_4); Z_{KMnO_4} = 1;$$

$$n_{ek}(MnO_4^-, MnO_4^{2-}) = 1 \text{ моль } MnO_4^-;$$

$$n_{ek}(KMnO_4, K_2MnO_4) = 1 \text{ моль } KMnO_4;$$

$$m_{ek}(MnO_4^-, MnO_4^{2-}) = 119 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ek}(KMnO_4, K_2MnO_4) = 158 \text{ а.о.м.};$$

$$M_{ek}(MnO_4^-, MnO_4^{2-}) = 119 \text{ г/моль, або } 0,119 \text{ кг/моль};$$

$$M_{ek}(KMnO_4, K_2MnO_4) = 158 \text{ г/моль, або } 0,158 \text{ кг/моль}.$$

Відповідно для аніону MnO_4^- , а отже, для тих формульних одиниць $KMnO_4$ які, відновляючись, утворюють уже MnO_2 і O_2 , ці самі значення становитимуть:

$$ek_{(MnO_4^-, MnO_2, O_2)} = \frac{1}{3}\Phi O(MnO_4^-); Z_{MnO_4^-} = 3;$$

$$ek_{(KMnO_4, MnO_2, O_2)} = \frac{1}{3}\Phi O(KMnO_4); Z_{KMnO_4} = 3;$$

$$n_{ek}(MnO_4^-, MnO_2, O_2) = \frac{1}{3} \text{ моль } MnO_4^-;$$

$$n_{ek}(KMnO_4, MnO_2, O_2) = \frac{1}{3} \text{ моль } KMnO_4;$$

$$m_{ek}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} \cdot 119 \text{ а.о.м.} = 37,67 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ek}(KMnO_4) = \frac{1}{3} \cdot 158 \text{ а.о.м.} = 52,67 \text{ а.о.м.};$$

$$M_{ek}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} \cdot 119 \text{ г} = 37,67 \text{ г/моль, або } 0,03767 \text{ кг/моль};$$

$$M_{ек}(KMnO_4) = \frac{1}{3} \cdot 158 \text{ г} = 52,67 \text{ г/моль}, \text{ або } 0,05267 \text{ кг/моль}.$$

З вищенаведених електронних схем видно, що в окисно-відновних перетвореннях, які відбуваються під час термолізу $KMnO_4$, катіони K^+ участі не беруть. Вони є лише учасниками структурних (кристалохімічних) перегрупувань у кристалічній ґратці, які пов'язані з окисно-відновними процесами і супроводжують їх.

Приклад III свідчить про те, що навіть в одній і тій самій окисно-відновній реакції одна й та сама речовина може мати різні еквіваленти залежно від того, скільки електронів вона віддає чи приєднує, а отже, у які кінцеві продукти реакції перетворюється.

Слід зауважити, що розрахунки еквівалентів та молярних мас еквівалентів окисників і відновників широко використовують насамперед в аналітичній хімії, зокрема в окисно-відновних методах об'ємного аналізу – перманганато-, хромато-, ванадато-, цері-, бромато-, йодометрії тощо.

Як відомо, у кількісному аналізі широко користуються такою величиною, як молярна концентрація еквівалентів речовини B .

Молярна концентрація еквівалентів речовини (B) (символ $c_{ек}(B)$, одиниця – моль/м³ або моль/л) дорівнює відношенню кількості еквівалентів речовини B $n_{ек}(B)$ до об'єму розчину $V_{роз}$:

$$c_{ек}(B) = \frac{n_{ек}(B)}{V_{роз}} = \frac{m_B * Z_B}{M_B * V_{роз}},$$

де m_B - маса речовини B , Z_B - еквівалентне число, а M_B - молярна маса речовини. З наведених вище співвідношень видно, що $c_{ек}(B) = C_B * Z_B$, тобто молярна концентрація еквівалентів речовини B в Z_B разів більша за її молярну концентрацію:

$$C_B = \frac{m_B}{M_B}$$

Наприклад, молярна концентрація еквівалентів $K_2Cr_2O_7$ у 6 л його водного розчину, що містить 29,4 г $K_2Cr_2O_7$ дорівнює:

$$C_{ек}(K_2Cr_2O_7, H_2O; Z = 6) = \frac{m_{(K_2Cr_2O_7)} * Z}{M_{(K_2Cr_2O_7)} * V_{роз}} = \frac{29,4 * 6}{29,4 * 6} = 0,1 \text{ (моль/л, або 0,1 н.)}$$

Позначення $C_{ек}(K_2Cr_2O_7, H_2O; Z = 6) = 0,01$ н. відповідає молярній концентрації еквівалентів калій дихромату, сантиформальному водному розчину, що містить в 1л 0,49 г калій дихромату, або $\frac{1}{6000}$ частку молярної маси цієї речовини.

Добуток молярної концентрації еквівалентів речовини B на об'єм розчину $V_{роз}$ дорівнює кількості еквівалентів цієї речовини. Добре відомо, що в хімічних реакціях речовини взаємодіють не в будь яких кількостях, а в строго еквівалентних. Отже 1 еквівалент речовини A реагує лише з 1 еквівалентом речовини B , 2 еквіваленти A - з двома еквівалентами речовини B , n еквівалентів A - з n еквівалентами речовини B тощо. На цьому й ґрунтується закон еквівалентів: у процесі хімічних реакцій взаємодіють рівні кількості еквівалентів речовини A і B . Зауважимо, що поняття «еквівалент», «еквівалентне число», «молярна маса еквівалентів речовини B » тощо мають реальний зміст лише щодо речовин, які вступають у конкретну реакцію. Виходячи із законів еквівалентів, одержуємо таке співвідношення:

$$\frac{c_{ек}(A)}{c_{ек}(B)} = \frac{V_{роз}(B)}{V_{роз}(A)}$$

$$\text{або } c_{ек}(A) \cdot V_{роз}(A) = c_{ек}(B) \cdot V_{роз}(B).$$

Наприклад, треба розрахувати об'єм 0,25 н. розчину $HOOC-COOH$ ($H_2C_2O_4, H_2O; Z = 2$), який піде на титрування в кислому середовищі калій перманганату ($KMnO_4, H_2O; Z = 5$):

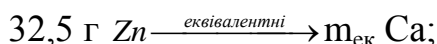
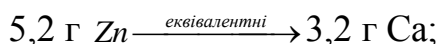
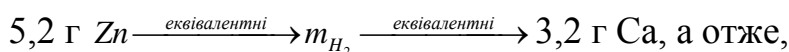
$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 \uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$, що міститься в 250 мл 0,1н. розчину. Для розрахунку використаємо вищенаведене співвідношення:

$$c_{ек}(H_2C_2O_4) \cdot V_{роз}(H_2C_2O_4) = c_{ек}(KMnO_4) \cdot V_{роз}(KMnO_4). \text{ Звідси}$$

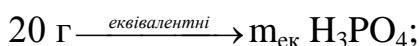
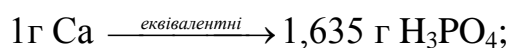
$$V_{\text{роз}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c_{\text{ек}}(\text{KMnO}_4) * V_{\text{роз}}(\text{KMnO}_4)}{c_{\text{ек}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{0,1 * 0,25}{0,25} = 0,1 \text{ л.}$$

Задача 1. Маса еквіваленту цинку становить 32,5 а.о.м.; 5,2 г його витісняють із кислоти таку саму масу водню, як і 3,2 г кальцію. 1 г останнього прореагував з 1,635 г H_3PO_4 та її еквівалент у цій реакції.

Розв'язання



$$m_{\text{ек}} \text{ Ca} = \frac{32,5 * 3,2}{5,2} = 20 \text{ г.}$$



$$m_{\text{ек}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{20 * 1,635}{1} = 32,7 \text{ г};$$

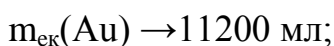
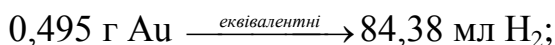
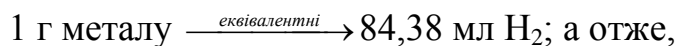
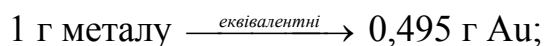
$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г}; Z_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m_{\text{ек}}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{98}{32,7} = 3$$

Отже, у даній реакції металічного кальцію з ортофосфатною кислотою

$$m_{\text{ек}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 32,7 \text{ а.о.м.}; \text{ а } e_{\text{кH}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{3} \text{ ФO}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} (\text{H}_3\text{PO}_4).$$

Задача 2. 1 г металу витісняє з розчину аурум трихлориду 0,495 г благородного металу, а з розчину сульфатної кислоти – 84,38 мл H_2 (за н.у.). Обчислити масу еквівалента і еквівалент золота.

Розв'язання



$$m_{\text{ек}}(\text{Au}) = \frac{0,495 * 11200}{84,38} = 65,7 \text{ а.о.м.,}$$

$$Z_{Au} = \frac{Ar(Au)}{m_{ek}(Au)} = \frac{197}{65,7} = 3.$$

$$\text{Звідси } ek_{Au} = \frac{1}{3} \Phi O(Au) = \frac{1}{3} (Au).$$

Таким чином, $m_{ek}(Au) = 65,7$ а.о.м.,

$$\text{а } ek_{Au} = \frac{1}{3} \Phi O(Au) = \frac{1}{3} \text{ атома Au, або } \frac{1}{3} \text{ йона Au}^{3+}.$$

Задача 3. З 2,9 г гідроксиду металу добули 9,2 г його броміду. Визначити масу еквівалента і еквівалент металу.

Розв'язання

$$m_{ek}[M(OH)_n] = m_{ek}(M) + m_{ek}(OH) = m_{ek}(M) + 17 \text{ а.о.м.}$$

$$m_{ek}[MBr_n] = m_{ek}(M) + 80 \text{ а.о.м.}$$

Складаємо співвідношення мас згідно із законом еквівалентів та мас еквівалентів:

$$\frac{m_{ek}(M) + 17}{m_{ek}(M) + 80} = \frac{2,9}{9,2}.$$

Звідси

$$9,2(m_{ek}(M) + 17) = 2,9(m_{ek}(M) + 80);$$

$$9,2 m_{ek}(M) + 156,4 = 2,9 m_{ek}(M) + 232;$$

$$6,3 m_{ek}(M) = 75,6; m_{ek}(M) = 12,8 \text{ а.о.м.}$$

Якщо даний метал – титан, тоді

$$Z_{Ti} = \frac{Ar(Ti)}{m_{ek}(Ti)} = \frac{48}{12} = 4 \text{ а.о.м.}$$

$$\text{Отже, } ek(Ti) = \frac{1}{4} \Phi O(Ti) = \frac{1}{4} \text{ атома Ti, або } \frac{1}{4} \text{ йона Ti}^{4+}.$$

Задача 4. З 7,2 г нітрату металу добули 3,2 г його гідроксиду.

Обчислити масу еквіваленту і еквівалент металу.

Розв'язання

$$m_{ek}[M(NO_3)_n] = m_{ek}(M^{n+}) + m_{ek}(NO_3^-) = m_{ek}(M^{n+}) + 62 \text{ а.о.м.}$$

$$m_{\text{ек}}[\text{M}(\text{OH})_n] = m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + m_{\text{ек}}(\text{OH}) = m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 17 \text{ а.о.м.}$$

Складаємо співвідношення мас згідно із законом еквівалентів та мас еквівалентів:

$$\frac{m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 62}{m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 17} = \frac{7,7}{3,2} \text{ (а.о.м.);}$$

$$3,2(m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 62) = 7,7(m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 17);$$

$$3,2m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 198,4 = 7,7m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 130,9;$$

$$67,5 = 4,5m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}); m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) = \frac{67,5}{4,5} = 15 \text{ а.о.м.}$$

Очевидно, цей метал – скандій. Якщо це так, то

$$Z_{\text{Sc}} = \frac{Ar(\text{Sc})}{m_{\text{ек}}(\text{Sc})} = \frac{45}{15} = 3 \text{ (а.о.м.)}$$

тоді, $ек(\text{Sc}) = \frac{1}{3}$ атома Sc , або $\frac{1}{3}$ йона Sc^{3+} .

Задача 5. Визначити масу еквівалента і еквівалент металу, якщо з 2,8 г його гідроксиду добули 8,3 йодиду.

Розв'язання

$$m_{\text{ек}}[\text{M}(\text{OH})_n] = m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + m_{\text{ек}}(\text{OH}) = m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 17 \text{ а.о.м.}$$

$$m_{\text{ек}}[\text{MI}_n] = m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) m_{\text{ек}}(\text{I}) = m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 127 \text{ а.о.м.}$$

Складаємо співвідношення мас згідно із законом еквівалентів та мас еквівалентів:

$$\frac{m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 17}{m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 127} = \frac{2,8}{8,3} \text{ (а.о.м.);}$$

$$8,3(m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 17) = 2,8(m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 127);$$

$$8,3m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 141,1 = 2,8m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) + 355,6;$$

$$5,5m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) = 214,5; m_{\text{ек}}(\text{M}^{n+}) = \frac{214,5}{5,5} = 39 \text{ а.о.м.}$$

Очевидно, цей метал – калій. Якщо це так, то

$$Z_K = \frac{Ar(K)}{m_{ek}(K)} = \frac{39}{39} = 1 \text{ (а.о.м.)}$$

тоді, $ek(K) = 1$ атом К, або 1 йон K^+ .

Задача 6. У наслідок дії нітратної кислоти на 2,5 г карбонату металу утворилося 4,1 нітрату цього металу. Визначити масу еквівалента й еквівалент металу.

Розв'язання

$$m_{ek}[M(\text{CO}_3)_m] = m_{ek}(M) + m_{ek}(\text{CO}_3^{2-}) = m_{ek}(M) + 30 \text{ а.о.м.}$$

$$m_{ek}[M(\text{NO}_3)_n] = m_{ek}(M) + m_{ek}(\text{NO}_3^-) = m_{ek}(M) + 62 \text{ а.о.м.}$$

Складаємо співвідношення мас згідно із законом еквівалентів та мас еквівалентів:

$$\frac{m_{ek}(M^{n+}) + 30}{m_{ek}(M^{n+}) + 62} = \frac{258}{4,1} \text{ (а.о.м.);}$$

$$4,1(m_{ek}(M) + 30) = 2,5(m_{ek}(M) + 62);$$

$$4,1 m_{ek}(M) + 123 = 2,5 m_{ek}(M) + 155;$$

$$1,6 m_{ek}(M) = 32; m_{ek}(M) = \frac{32}{1,6} = 20 \text{ а.о.м.}$$

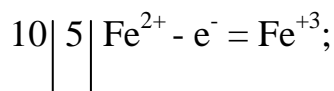
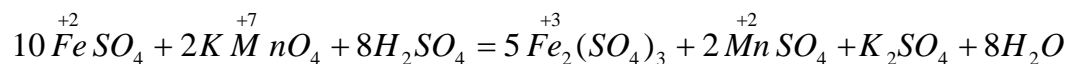
Очевидно, цей метал – скандій. Якщо це так, то $m_{ek}(Ca) = 20$ а.о.м.

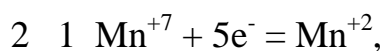
$$Z_{Ca} = \frac{Ar(Ca)}{m_{ek}(Ca)} = \frac{40}{20} = 2 \text{ (а.о.м.)}$$

тоді, $ek(Ca) = \frac{1}{2}$ атома Са, або $\frac{1}{2}$ йона Ca^{2+} .

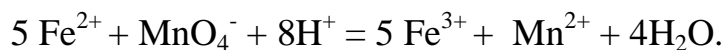
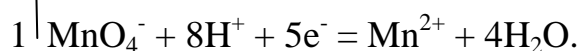
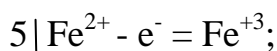
Задача 7. На титрування 500 мл водного розчину FeSO_4 у сильноокислому середовищі було витрачено 400 мл 1,1 н. розчину KMnO_4 . Обчислити молярну концентрацію еквівалентів Fe^{2+} і FeSO_4 та масу останнього в аналізованому розчині.

Розв'язання





або ж насправді



$$\frac{c_{ек}(\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{O}; Z=1)}{c_{ек}(\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}; Z=5)} = \frac{V_{роз}(\text{KMnO}_4)}{V_{роз}(\text{FeSO}_4)}.$$

Звідси

$$c_{ек}(\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{O}; Z=1) = c_{ек}(\text{Fe}^{2+}, \text{H}_2\text{O}; Z=1) =$$

$$\frac{c_{ек}(\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}; Z=5) \cdot V_{роз}(\text{KMnO}_4)}{V_{роз}(\text{FeSO}_4)} = \frac{0,1 \cdot 400}{500} = 0,08 \text{ н.}$$

Отже, в 1000 мл 0,08н розчину FeSO_4 знаходиться 0,08, а в 500 мл – 0,04 моль мас еквівалентів Fe^{2+} і відповідно FeSO_4 .

Як видно із рівнянь окисно-відновної реакції,

$$ек(\text{FeSO}_4) = 1 \text{ ФО}(\text{FeSO}_4), \text{ а } ек(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ йон } \text{Fe}^{2+}.$$

Отже, 0,04 моль еквівалентів дорівнює тут 0,04 моль ФО FeSO_4 .

Маса ж солі в аналізованому розчині становить:

$$0,04 \text{ моль} \cdot 152 \text{ г/моль} = 6,08 \text{ г } \text{FeSO}_4.$$

Список рекомендованої літератури

1. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. – Ч.1. – К.: Вид-во Київського ун-ту, 1968. – 443с. (С.17 – 20).
2. Василега М.Д. Окиснювально-відновні реакції: Вид.2. – К.: Рад. Шк., 1987. – 152с. (С.48 – 53).

3. Фролов В.В. Химия. – М.: Высш. шк., 1986. – 544 с. (С.12 – 13).
4. Степин Б.Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. – М.: Высш. шк., 1990. – 96 с. (С.17 – 26).

Зміст:

1.	Основні закони стехіометрії	ст.5
2.	Агрегатні стани речовини	ст.38
3.	Атомно-молекулярне вчення	ст.64
4.	Еквіваленти та маси еквівалентів речовин	ст.88