

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний авіаційний університет

В. М. Ледовських

ОСНОВИ СИНТЕЗУ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Навчальний посібник

Київ 2019

Л 395

Рецензенти:

О. В. Лінючева — д-р техн. наук, проф.;

В. З. Барсуков — д-р хім. наук, проф.;

О. Е. Чигиринець — д-р техн. наук, проф.

Рекомендовано вченою радою Національного авіаційного університету (протокол № 2 від 20.02.2019 р.).

Ледовських В. М.

Л 395 Основи синтезу неорганічних речовин : навч. посібник /
В. М. Ледовських. — К. : НАУ, 2019. — 240.

ISBN 978-966-598-817-5

У навчальному посібнику викладено теоретичні і практичні матеріали по організації і виконанню робіт з синтезу неорганічних речовин. Розглянуті простіші положення хімічної термодинаміки стосовно визначення умов і напрямків мимовільного перебігу реакцій кислотнo-основної і окисно-відновної взаємодії між основними класами неорганічних сполук, впливу середовища на реакційну здатність речовин та глибину перебігу реакцій. Наведені лабораторні операції та обладнання, які поширені при виконанні синтетичних робіт, а також приклади реакцій одержання сполук.

Посібник містить елементи наукових досліджень, що сприятимуть розвитку творчого мислення експериментаторів.

Для студентів хімічних та технічних спеціальностей усіх форм навчання, галузь знань «Хімічна та біоінженерія».

Може бути корисним аспірантам, викладачам та науково-технічним працівникам хімічної галузі.

УДК 546.057(075.8)

© Ледовських В. М., 2019

ВСТУП

Фахівці з хімічних спеціальностей у своїй практичній, і особливо, науковій роботі завжди зіштовхуються з необхідністю виконання досліджень по синтезу неорганічних речовин, вивченню їх фізико-хімічних властивостей та визначення напрямків і умов можливих перетворень. Такі дослідження складають важливі етапи, що передують створенню лабораторних і технологічних процесів добування та застосування хімічних сполук.

Разом з цим у вузівських курсах з неорганічної хімії зазвичай головна увага надається простішим «пробірочним» способам дослідження реакцій. Вони відіграють значну роль у формуванні якісного підходу при одержанні хімічних знань але не дають необхідного обсягу вмінь і навичок щодо поєднання теоретичних положень і практичних задач по синтезу неорганічних речовин. Цілком очевидно, синтез хімічних сполук не може бути зведеним тільки до експериментального виконання певних реакцій за літературними прописами.

Кваліфіковані фахівці-хіміки повинні володіти і застосовувати на практиці знання з організації синтезів простих і складних речовин, виконувати розрахунки за хімічними рівняннями, визначати умови їх проведення та напрями перебігу, обґрунтовувати необхідний набір реагентів та експериментальних методів виконання процесів, способів виділення продуктів та доведення їх складу. Тому залучення студентів вже на перших курсах навчання до підготовки і виконання синтетичних робіт є важливим фактором їх професійної підготовки.

Посібник є поширеним і доповненим курсом «Основи синтезу неорганічних сполук», який викладається автором

протягом багатьох років для студентів хімічного напрямку навчання в Націо-нальному авіаційному університеті.

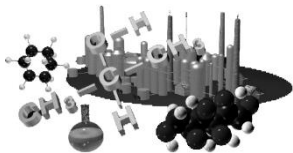
Посібник передбачає поєднання між собою теоретичних питань хімії і практичних задач по синтезу речовин.

Підготовка і виконання кожної роботи побудована у формі самостійного науково-практичного дослідження, яке включає теоретичне обґрунтування синтезу, розрахунки, вибір експериментальних методів, а також способів вхідного контролю якості реагентів та складу і властивостей продукту.

Важливе значення приділено вмінню змістовного складання протоколів-звітів про виконання синтезів та формування висновків за їх результатами, які відображають розуміння виконавцем змісту спостережених явищ і закономірностей. Такому підходу підпорядкована структура посібника та послідовність викладання матеріалу.

Спочатку розглядаються основні елементи теорії хімічних процесів, які дозволяють визначати термодинамічну можливість мимовільного перебігу реакцій, далі — експериментальні методи та лабораторне обладнання, а також приклади синтезів представників найважливіших класів неорганічних речовин.

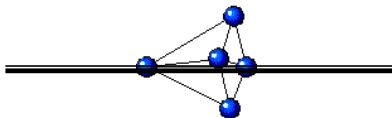




НАЙВАЖЛИВІШІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА ШЛЯХИ ЇХ ВЗАЄМНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

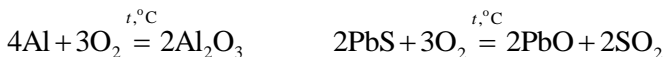
Перша наукова класифікація неорганічних речовин запропонована наприкінці XVIII ст. Лавуазьє. На той час елементи вже поділяли на метали і неметали. Метали мали характерний блиск, високу пластичність, електро- і теплопровідність. У неметалів ці властивості були відсутні. Але основним критерієм віднесення елементів до металів і неметалів прийняті хімічні властивості продуктів їх послідовної взаємодії з киснем і водою («киснева класифікація»). Вона увібрала у себе чотири найважливіших класи неорганічних сполук: оксиди, основи, кислоти і солі.

1.1. Оксиди

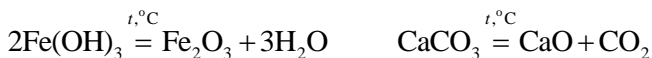


Оксиди — це складні речовини, які складаються з атомів двох елементів, одним з яких є кисень зі ступенем окиснення -2 . Отже, атоми кисню не зв'язані між собою. Відомі оксиди майже усіх елементів за винятком He, Ne, Ar.

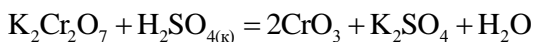
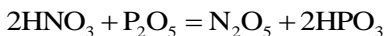
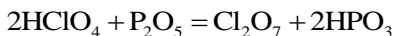
Оксиди добувають окисненням простих і складних речовин, наприклад:



термічним розкладанням частини кислот, основ і солей:

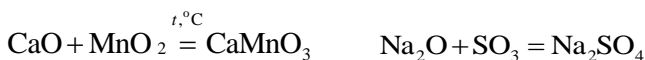
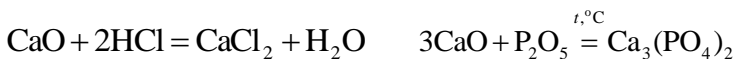


дегідратацією малостійких кислот водовіднімальними реагентами:



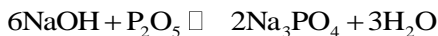
Хімічна природа оксидів визначається результатами їх взаємодії з кислотами, основами та між собою з утворенням солей. Їх поділяють на основні, кислотні та амфотерні. Існують індиферентні оксиди, які не утворюють солей (N_2O , NO , CO , SiO).

Основні оксиди утворюють метали з низькими ступенями окиснення +1, +2, рідше +3 (Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO , NiO , La_2O_3). Вони характеризуються великими радіусами, а їх зв'язки з киснем є переважно іонними. Їм відповідають гідроксиди, що належать до основ. У реакціях з оксидами інших типів (кислотними, амфотерними) і кислотами основні оксиди утворюють солі, наприклад:

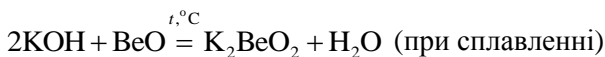
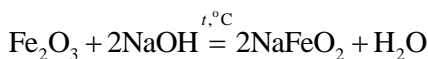
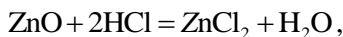
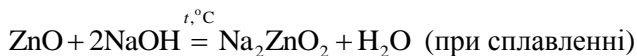
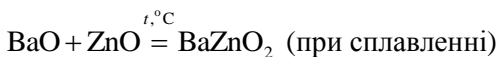
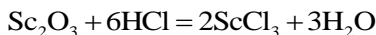
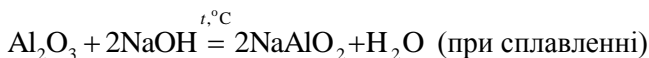


Кислотні оксиди утворюють неметали (Cl_2O , SO_2 , CO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , Cl_2O_7 , N_2O_5), а також метали з найвищими для них ступенями окиснення +5, +6, +7 (V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7). Зв'язок між атомами у таких оксидах є переважно ковалентним, при розчиненні у воді вони утворюють кислоти, а при взаємодії з оксидами інших типів та основами дають солі, у яких елемент кислотного оксиду стає кислотоутворювачем:



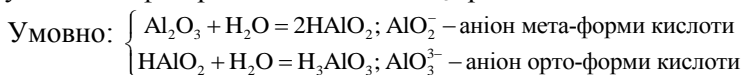


Амфотерні оксиди утворюють метали зі ступенем окиснення +3 і +4, зрідка +2 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Sc_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , BeO , PbO , ZnO). Зв'язки у таких оксидах іонно-ковалентні, залежно від умов вони виявляють властивості основних і кислотних оксидів. Амфотерні оксиди не розчиняються у воді, а в реакціях з основними і кислотними оксидами, основами і кислотами дають солі:

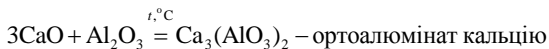
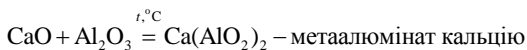


При написанні формули утворених солей до оксиду, який виконує кислотну функцію, додають воду, записують формулу кислоти та визначають її кислотний залишок і його заряд. Якщо оксид не розчиняється у воді, то це роблять умовно. Після цього наводять формулу солі мета-форми кислоти. При приєднанні ще

однієї молекули води аналогічно отримують аніон орто-форми. Наприклад, необхідно написати формулу солі у реакції основного оксиду CaO з амфотерним оксидом Al₂O₃ при їх сплавленні:



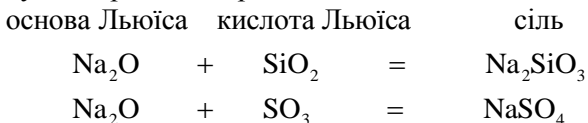
При реакції Al₂O₃ з розплавами основних оксидів або основ утворюються такі солі:



При розгляді хімічних властивостей оксидів виникає питання про зміст реакцій за їх участю. Вони належать до реакцій кислотно-основної взаємодії. Разом з цим оксиди не мають у своєму складі ні атомів гідрогену, ні гідроксильних груп. Їх реакції ґрунтуються на підставі електронної теорії кислот і основ Льюїса, яка виходить з будови речовин та їх здатності до утворення донорно-акцепторного (координаційного) ковалентного зв'язку. Відповідно до цієї теорії основа — це речовина, атоми якої здатні надавати електронну пару для утворення зв'язку, тобто є донором електронної пари, а кислота — це речовина, атоми якої здатні надавати вільну орбіталь для прийому електронної пари від основи.

У разі основних оксидів такими атомами-донорами електронних пар є атоми кисню. Тому основні оксиди характеризуються іонним зв'язком метал-кисень, а іон кисню є донором електронної пари при взаємодії з кислотними оксидами та кислотами.

У кислотних оксидів атомами-акцепторами електронних пар є атоми-кислотоутворювачі, які надають вільні орбіталі для прийому електронних пар основ:



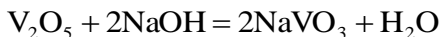
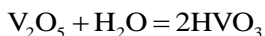
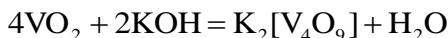
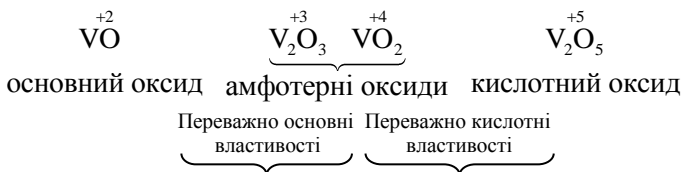
Таким чином, стає зрозумілою закономірність у послідовності зміни характеру оксиду залежно від природи елемента з позитивним ступенем окиснення: чим більша електронегативність і енергія іонізації елемента тим менша

іонність і більша ковалентність зв'язку E—O, тим слабкіші основні та сильніші кислотні властивості оксидів.

Це також пояснює той факт, що при зростанні ступеня окиснення елемента послаблюються основні і посилюються кислотні властивості оксидів:

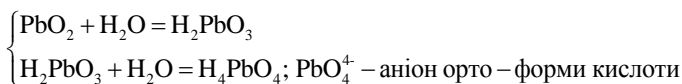


Аналогічна залежність спостерігається і в рядах оксидів одного й того ж елемента:

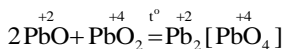


Відомо, що свинцевий сурик можна отримати за реакцією між собою оксидів свинцю (II) і свинцю (IV). Він являє собою ортоплумбат свинцю. На підставі порівняння ступенів окиснення свинцю в оксидах можна вважати, що PbO у цій реакції буде виступати як основний оксид, а PbO_2 як кислотний. Оксид свинцю (IV) у воді не розчиняється. Для написання формули солі умовно додамо до нього дві молекули води і визначимо аніон умовної (неіснуючої) кислоти:

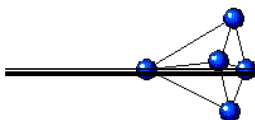
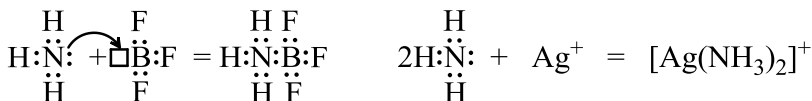
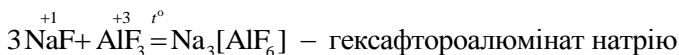
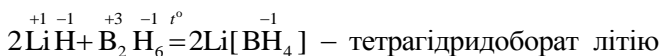
Умовно:



Тоді рівняння реакції при сплавленні оксидів свинцю (II) і (IV) та формула солі будують:



Електронна теорія кислот і основ Льюїса дозволила пояснювати кислотно-основні властивості не тільки оксидів, але й інших типів речовин та аналізувати перебіг їх реакцій, які стало можливим віднести до кислотно-основної взаємодії. Наприклад, реакції між іонними та ковалентними гідридами, галогенідами та іншими донорами і акцепторами електронних пар включаючи утворення комплексних сполук:



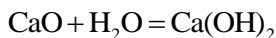
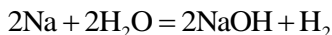
1.2. Основи

Відповідно до теорії електролітичної дисоціації Арреніуса основи — це електроліти, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів (OH^-). За своєю будовою вони є гідратами основних оксидів. Більшість з них у воді не розчиняється. Водорозчинні сильні основи називають лугами. Це, насамперед, гідроксиди лужних і лужноземельних металів, які повністю дисоціюють у воді на катіон металу і аніон гідроксилу (LiOH , NaOH , KOH , PbOH , CsOH , TlOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Подібно основним оксидам метали, які утворюють основи, відрізняються великими радіусами і низькими ступенями окиснення +1, +2, рідше +3. Їх зв'язки з киснем гідроксильної групи є переважно іонними, в той час як зв'язок між атомом кисню і гідрогену в гідроксильній групі ($\text{O}-\text{H}$) — ковалентний.

Протонна теорія Бренстеда і Лоурі поширює поняття основи також на речовини, які реагують з кислотами з утворенням солей:

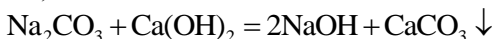


Основи утворюються в багатьох реакціях, серед яких розчинення найактивніших металів і їх оксидів у воді:

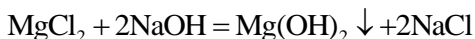
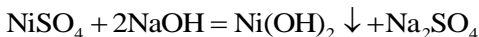


У промисловості LiOH, NaOH і КОН добувають електролізом водних розчинів хлоридів LiCl, NaCl, KCl, де у середовищі катодного простору електролізу (католіті) накопичується продукт — відповідний луг.

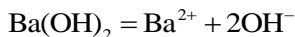
Технічний спосіб виробництва NaOH (каустичної соди) базується на реакції Na_2CO_3 (кальцинованої соди) з Ca(OH)_2 (гашеним вапном):



Важкорозчинні гідроксиди металів утворюються за реакціями обміну:



Хімічні властивості основ визначаються присутністю OH^- — іонів:



Гідроксид-іони спричиняють зміну кольору кислотно-основних індикаторів:

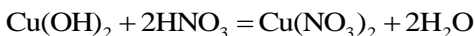
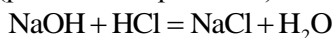
Фенолфталеїн: при $\text{pH} < 8,0$ — безбарвний, інтервал pH -переходу забарвлення: $8,0 < \text{pH} < 9,8$ — блідомалиновий, при $\text{pH} > 9,8$ — малиновий.

Лакмус: при $\text{pH} < 5$ — червоний, інтервал pH -переходу забарвлення: $5,0 < \text{pH} < 8,0$ — фіолетовий, при $\text{pH} > 8$ — синій.

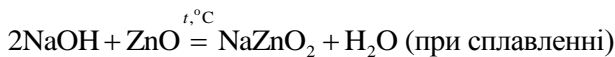
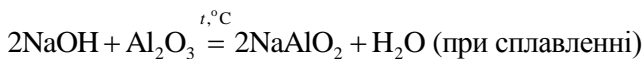
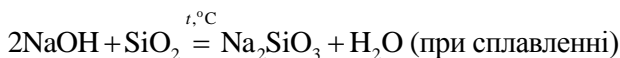
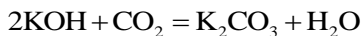
Метиловий оранжевий: при $\text{pH} < 3,1$ — червоний, інтервал pH -переходу забарвлення: $3,1 < \text{pH} < 4,4$ — оранжевий, при $\text{pH} > 4,7$ — жовтий.

Основи утворюють солі у реакціях:

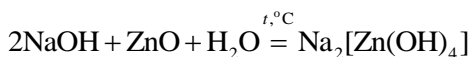
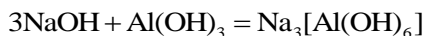
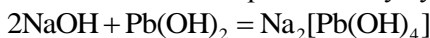
- з кислотами (реакції нейтралізації):



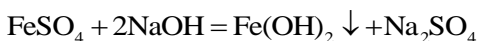
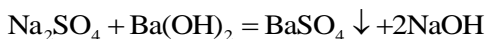
- з кислотними і амфотерними оксидами:



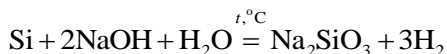
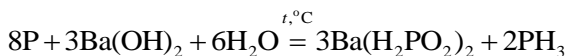
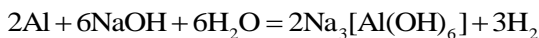
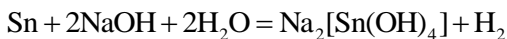
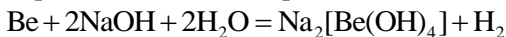
- з амфотерними оксидами і гідроксидами у лужних розчинах:



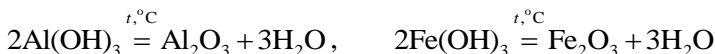
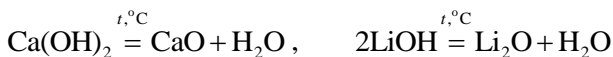
- з солями, коли утворюються важкорозчинні або газоподібні продукти:



- з амфотерними металами та рядом неметалів:

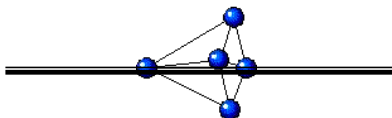


Під час нагрівання твердих гідроксидів металів (за винятком гідроксидів лужних металів, починаючи з NaOH) вони розкладаються на відновний оксид і воду:



Основи не взаємодіють з основами і основними оксидами.

1.3. Кислоти



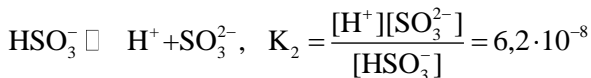
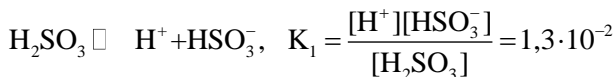
За теорією електролітичної дисоціації кислоти — це електроліти, які внаслідок дисоціації у водному розчині утворюють іони гідрогену H^+ :



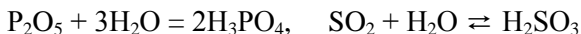
Атом гідрогену кислоти здатний заміщуватися на метал, причому кислотний залишок входить до складу утвореної солі. Кислотоутворювачами можуть слугувати неметали, а також метали з найвищими ступенями окиснення +5, +6, +7, які зв'язані з гідроксильними групами ковалентними зв'язками.

Більшість кислот є гідроксидами кислотних оксидів — оксигенвмісні кислоти (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , H_2SO_3 та ін.), частина безоксигенні (HCl , HI , HF , H_2S).

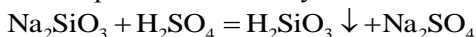
Сильні кислоти повністю дисоціюють на іони (HCl , HBr , HI , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4), слабкі — частково і обоворотно і у розчині присутні одночасно як недисоційовані молекули, так і іони:

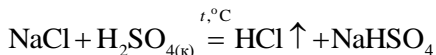
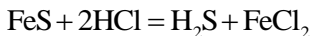
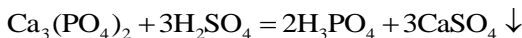
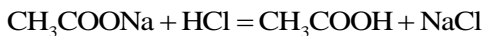


Багато кислотних оксидів розчиняється у воді з утворенням відповідних кислот, наприклад:

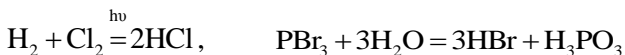


Слабкі, важкорозчинні та газоподібні кислоти можна добувати з їх солей за реакціями обміну:





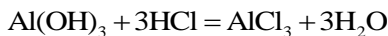
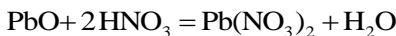
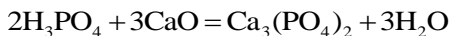
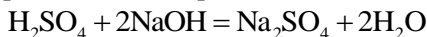
Безкисневі кислоти добувають реакціями між простими речовинами, гідролізом галогеноангідридів, витисненням з солей, окисно-відновними взаємодіями:



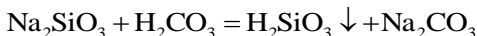
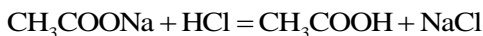
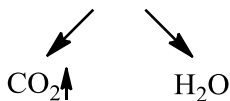
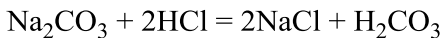
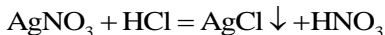
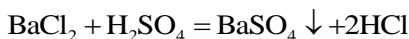
Хімічні властивості кислот зумовлені присутністю в їх розчинах H^+ -іонів. Іони гідрогену спричиняють зміну кольору індикаторів.

Кислоти утворюють солі у реакціях:

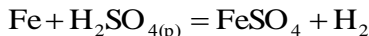
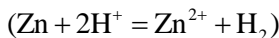
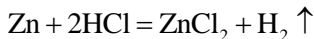
- з основами, основними і амфотерними оксидами та амфотерними гідроксидами, наприклад:



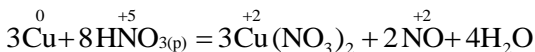
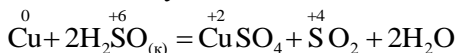
- з солями у напрямку утворення важкорозчинних або летких речовин чи більш слабких кислот:



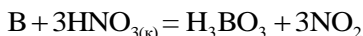
• з активними металами, які у ряду напруг розташовані до гідрогену (мають від'ємні значення електродних потенціалів):



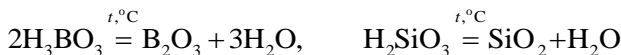
• окисно-відновні взаємодії, коли електрони приєднуються до кислотоутворювача і його ступінь окиснення зменшується:



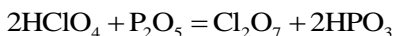
Окиснювальні кислоти типу $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{k})}$, HNO_3 можуть окиснювати прості речовини до відповідних кислот:



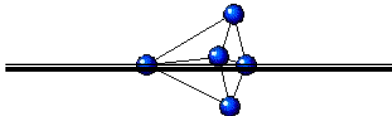
Деякі кислоти при нагріванні можуть відщеплювати воду і давати ангідриди, наприклад:



Але у багатьох випадках ангідриди кислот є малостійкими речовинами при нагріванні. Тому воду видаляють з кислот не нагріванням, а за допомогою водовіднімальних реагентів, наприклад:



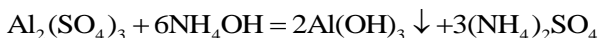
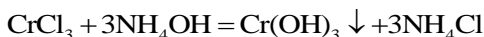
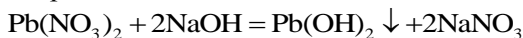
1.4. Амфотерні гідроксиди



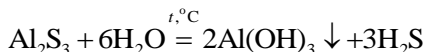
Залежно від умов вони здатні виявляти властивості слабких основ і слабких кислот ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$ та ін.).

Амфотерні гідроксиди належать до похідних металів, є слабкими електролітами і практично не розчинні у воді. Зв'язки між атомами мають іонно-ковалентний характер зі ступенем окиснення металу +3, +4, рідше +2.

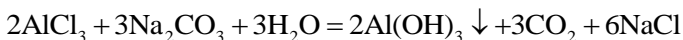
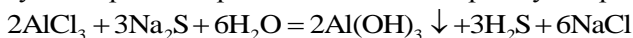
Основним методом добування амфотерних гідроксидів є реакції обміну, наприклад:



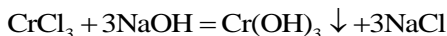
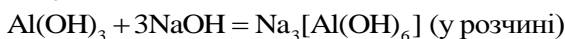
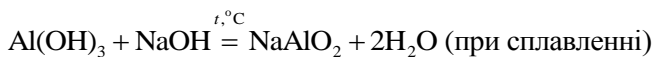
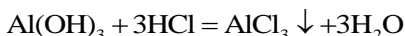
Гідроксиди багатозарядних катіонів можна добувати за реакціями гідролізу їх солей слабких кислот:



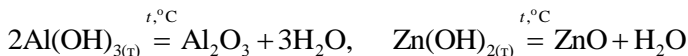
Тому поширення отримали так звані гідролізуючі реагенти:



Амфотерні гідроксиди з кислотами реагують як основи, а з основами як кислоти:

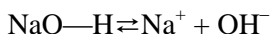


При нагріванні амфотерні гідроксиди втрачають воду і утворюють відповідні амфотерні оксиди:

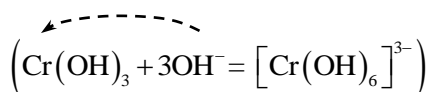
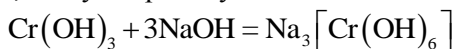


Загалом, хімічна природа гідроксидів залежить від полярності зв'язків в їх структурах.

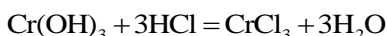
Основні гідроксиди характеризуються іонним зв'язком металу з ОН-групами і ковалентним між киснем і воднем. Це означає дисоціацію таких речовин по іонному зв'язку:



Амфотерні гідроксиди мають іонно-ковалентні зв'язки металу з ОН-групами і кисню з воднем в О—Н-групах. Тому вони, як кислоти, можуть приєднувати OH^- -іони:

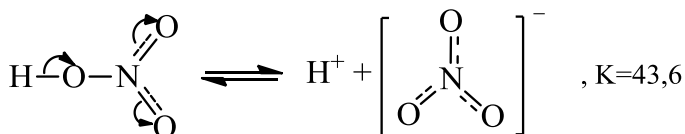


і як основи здатні виступати донорами OH^- -іонів у реакціях з кислотами:

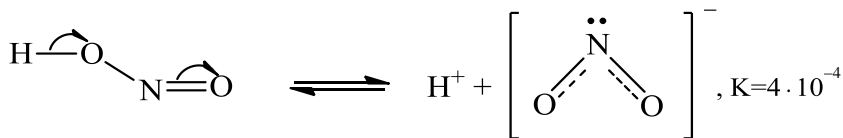


Кислотні гідроксиди (оксигенові кислоти) характеризуються більшою полярністю і більшою часткою іонного зв'язку

H—O порівняно зі зв'язком HO— . Тому вони дисоціюють у водному розчині переважно по зв'язку H—O , який має більшу іонність:

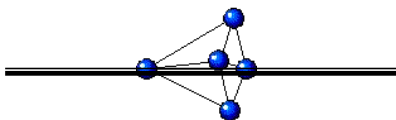
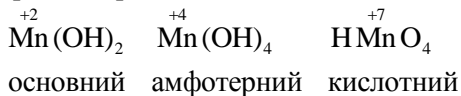


У згоді з цим знаходяться такі данні. При переході від нітратної кислоти до нітритної зменшується число периферійних сильно електронегативних атомів кисню у молекулі і тому послаблюється їх електронновідтягуючий поляризує ефект на гідроксил кислоти. Унаслідок цього полярність зв'язку H—O та його іонна частка зменшується, що приводить до значного послаблення сили кислоти:



Зміна характеру зв'язків в молекулах гідроксидів пояснює залежність їх кислотно-основних властивостей від ступеня

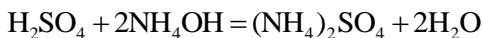
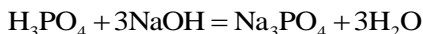
окиснення елемента: при його збільшенні відбувається перехід від основ до амфотерних гідроксидів і далі до кислот, наприклад:



1.5. Солі

Солі — це електроліти, які під час дисоціації у водному розчині утворюють катіони металів (амонію) та аніони кислотних за-лишків. З огляду процесів утворення солей їх можна визначити як продукти заміщення атомів гідрогену в молекулах кислот на метал або як продукти нейтралізації кислот основами.

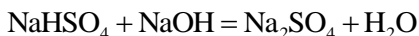
Розрізняють солі: середні або нормальні, кислі, основні, подвійні, змішані і комплексні. Середні солі — це продукти повної нейтралізації кислот основами, у яких усі атоми гідрогену кислоти заміщені на атоми металу:



Кислі солі — це продукти неповної нейтралізації кислот основами, в них не всі атоми гідрогену кислоти заміщені на метал:



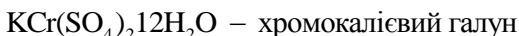
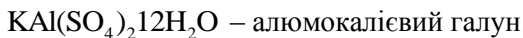
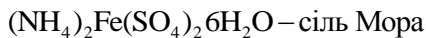
Присутність в кислих солях атомів гідрогену зумовлює їх кислотні властивості, і вони здатні до подальших реакцій з основами:



Основні солі — це продукти неповної нейтралізації багатокислотних основ кислотами:



Подвійні солі — це продукти взаємодії багатоосновної кислоти з різними основами, у яких атоми гідрогену кислоти заміщені різними металами:



Змішані солі містять на один і той самий катіон два різних кислотних залишків:

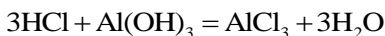
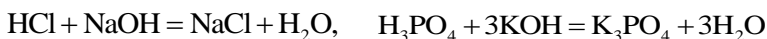


Комплексні солі — до їх складу входять комплексні іони, наприклад:

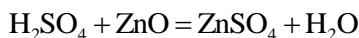
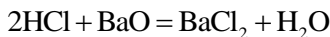


Для добування солей існує величезна кількість методів, серед яких:

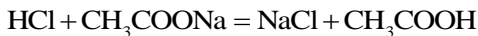
- реакції кислот з основами і амфотерними гідроксидами:



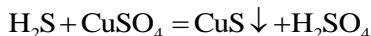
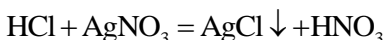
- реакції кислот з основними і амфотерними оксидами:



- реакції сильних кислот з солями слабких кислот:



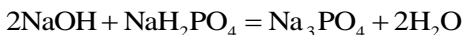
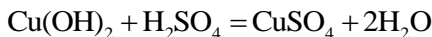
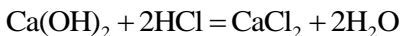
• реакції кислот з солями, що супроводжується утворенням важкорозчинних солей або газів:



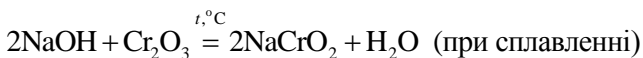
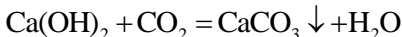
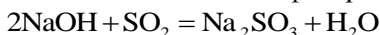
- реакції кислот з активними металами, які в ряду напруг розташовані до гідрогену:



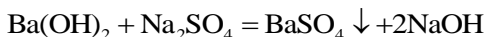
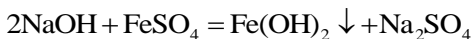
- реакції основ з кислотами, амфотерними гідроксидами і кислими солями:



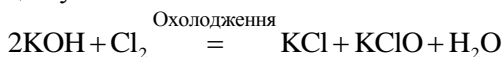
- реакції основ з кислотними і амфотерними оксидами:



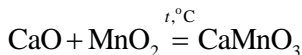
- реакції лугів з солями при утворенні важкорозчинних речовин:



- реакції лугів з неметалами:



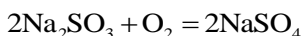
- реакції основних оксидів з кислотними або амфотерними оксидами при сплавленні:



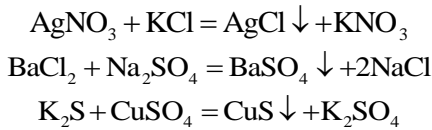
- реакції солей з більш активними металами:



- реакції солей з неметалами — ефективними окисниками:



• реакції обміну між солями з утворенням важкорозчинних солей:



• реакції металів з неметалами, яким відповідають кислоти:

$$2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}, \quad 2\text{Na} + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}$$

Загальну наочну картину щодо найважливіших класів неорганічних речовин і зв'язків між ними дає схема (рис. 1.1).

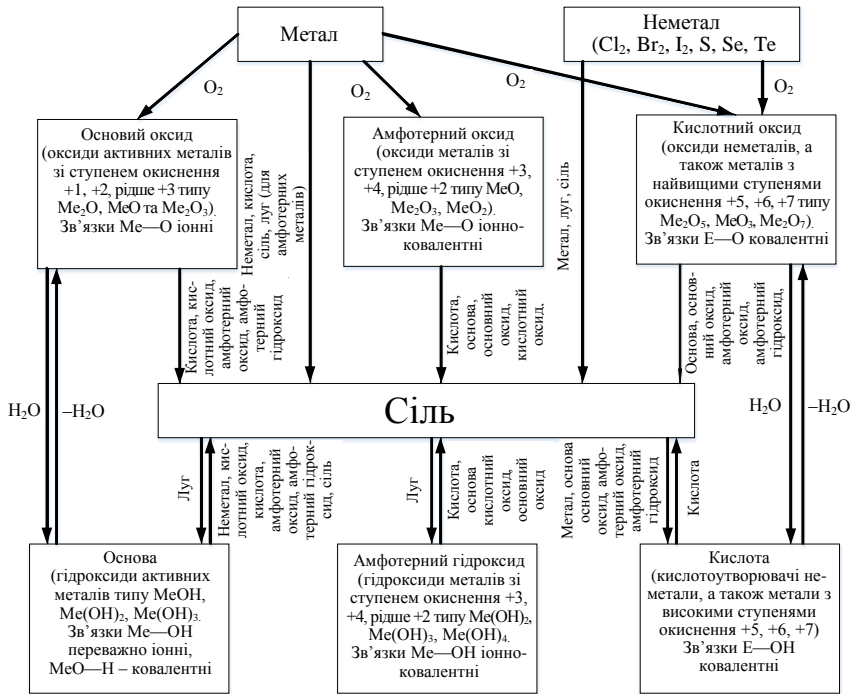


Рис. 1.1. Генетичний зв'язок між найважливішими класами неорганічних сполук

Разом з цим, остаточний висновок про можливість або неможливість мимовільного перебігу хімічних реакцій дає термодинаміка. Вона визначає закони цих перетворень, а також

напрямки і умови мимовільного переходу системи від вихідних речовин до продуктів. Це може відбуватися за зменшенням енергії Гіббса, тобто коли $\Delta G < 0$.

Розділ 2



ЕЛЕМЕНТИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинаміка вивчає: 1) переходи енергії з однієї форми у другу; 2) енергетичні ефекти різних процесів залежно від умов їх перебігу; 3) можливість, напрямки та межі мимовільного перебігу реакцій.

Об'єктом дослідження термодинаміки є система.

Системою називають тіло або групу тіл, які взаємодіють між собою, і відокремлені від навколишнього середовища умовними або реальними поверхнями.

Термодинаміка розглядає лише вихідний і кінцевий стани системи без урахування шляху, яким відбувається процес, тобто його швидкості та механізму.

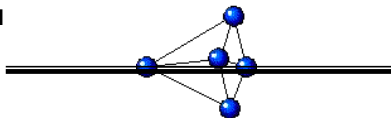
Системи характеризуються термодинамічними властивостями або параметрами стану (температурою, тиском, об'ємом, кон-центраціями складових тощо). Сукупність властивостей визначає стан системи. Під час їх зміни система переходить з одного стану у інший, наприклад, від вихідних речовин до продуктів хімічної реакції.

Ізольовані реакційні системи, що характеризуються відсутністю тепло- і масообміну з навколишнім середовищем, є важко реалізованими і зустрічаються дуже рідко.

Найбільш поширеними є ізотермічні реакції, які перебігають при сталому об'ємі (ізохорні реакції) або, особливо, при сталому тиску (ізобарні реакції). Для лабораторної практики найбільше значення мають ізобарно-ізотермічні процеси, які виконуються при сталому тиску і сталій температурі.

У більшості лабораторних синтезів тиск залишається сталим (звичайно це атмосферний тиск), у той час як об'єм реакційної суміші може змінюватися. Такі системи здатні обмінюватися з навколишнім середовищем теплотою і роботою.

2.1. Внутрішня енергія системи і ентальпія



Кожна система характеризується внутрішньою енергією.

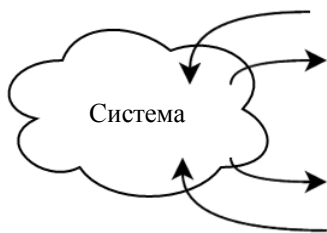
Внутрішня енергія системи U — це її загальна енергія, яка складається з потенціальної енергії взаємодії всіх частинок усередині системи між собою (електронів, ядер, атомів, молекул, іонів та ін.) і кінетичної енергії їх руху.

Внутрішня енергія системи не містить потенціальну енергію положення і кінетичну енергію руху системи у просторі як єдиного цілого. Абсолютне значення внутрішньої енергії системи внаслідок багатогранності її складових невідоме, але для вирішення проблем хімічної термодинаміки достатньо знати її зміну ΔU при переході системи від початкового у кінцевий стан, наприклад, від вихідних речовин (U_1) до продуктів реакції (U_2):

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Зміна внутрішньої енергії системи відбувається за рахунок обміну з навколишнім середовищем теплотою Q і роботою A .

Прийнято вважати позитивним величинами теплоту, яку одержує система із зовні, і роботу, яку виконує система:



+ Q (теплота, яку отримує система;
ендотермічний процес)

– Q (теплота, яку віддає система;
екзотермічний процес)

+ A (робота системи проти зовнішніх сил)

– A (робота зовнішніх сил проти
системи)

При одержанні системою із зовні теплоти Q, вона іде на збільшення внутрішньої енергії системи (ΔU) і на виконання системою роботи (A) проти зовнішніх сил:

$$Q = \Delta U + A.$$

Наведене рівняння є відображенням першого закону термодинаміки — закону збереження енергії.

У хімічних реакціях під роботою проти зовнішніх сил розуміють, головним чином, роботу проти зовнішнього тиску (P), тобто роботу по збільшенню об'єму системи від V_1 до V_2 :

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

У разі ізохорних процесів, які відбуваються за сталого об'єму системи; $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$ і $A = 0$, теплота реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії системи:

$$Q_V = \Delta U.$$

У разі ізобарно-ізотермічних процесів, які відбуваються при сталому тиску, тепловий ефект дорівнює:

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V.$$

Останнє рівняння можна записати:

$$Q_P = \underbrace{U_2 - U_1}_{\Delta U} + \underbrace{PV_2 - PV_1}_{P\Delta V} = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

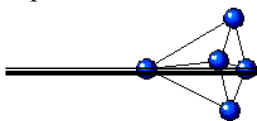
Суму внутрішньої енергії і добутку об'єму системи на зовнішній тиск називають *ентальпією* і позначають літерою H:

$$U + PV \equiv H.$$

Тоді теплота ізобарно-ізотермічного процесу дорівнює зміні ентальпії системи:

$$Q_P = \Delta H.$$

Оскільки внутрішня енергія системи U і ентальпія H належать до параметрів її стану, то теплові ефекти ізохорних і ізобарних процесів не залежать від шляху, по якому вони перебігають.



2.2. Тепловий ефект хімічної реакції

Перебіг хімічних реакцій завжди супроводжується енергетичними ефектами, які виявляються у різних формах (теплота, випромінювання тощо).

Зміст хімічних реакцій полягає у руйнуванні хімічних зв'язків між атомами (або групами атомів) у вихідних речовинах та утворенні нових зв'язків у продуктах. Оскільки енергії зв'язків у вихідних речовинах і у продуктах реакції не однакові, то різниця між зазначеними енергіями виділяється або поглинається у вигляді теплоти хімічної реакції.

Тепловим ефектом реакції називають кількість енергії, яка виділяється або поглинається під час перебігу реакції до кінця.

У міжнародній системі одиниць СІ кількість енергії виражають в Джоулях (Дж).

Реакції, які супроводжуються виділенням теплоти називають *екзотермічними*. У разі ізохорних процесів теплота виділяється за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи:

$$U_1 > U_2 \text{ і } \Delta U < 0.$$

В ізобарних умовах виділення теплоти відбувається за рахунок зменшення ентальпії системи:

$$H_1 > H_2 \text{ і } \Delta H < 0.$$

Реакції, які перебігають з поглинанням теплоти називають *ендотермічними*. Для ізохорних процесів:

$$U_1 < U_2 \text{ і } \Delta U > 0,$$

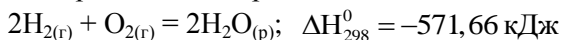
для ізобарних процесів:

$$H_1 < H_2 \text{ і } \Delta H > 0.$$

Тепловий ефект хімічних реакцій позначають у термохімічних рівняннях. У реакціях, які відбуваються за сталих тиску і температури (ізобарно-ізотермічні процеси), тепловий

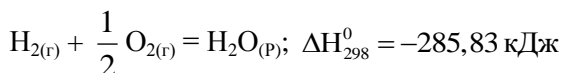
ефект визначають величиною ΔH . Її значення відносять до такої кількості (моль) речовин які відповідають стехіометричним коефіцієнтам рівняння, і позначають агрегатний стан речовин, оскільки фазові переходи завжди супроводжуються тепловими ефектами. Найчастіше теплові ефекти хімічних реакцій відносять до стандартного тиску ($P = 101325 \text{ Па}$) і температури ($T = 298,15 \text{ К}$) ΔH_{298}^0 .

Приклад термохімічного рівняння:



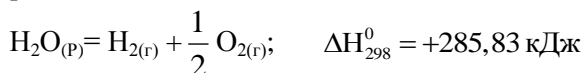
Ця реакція є екзотермічною ($\Delta H < 0$), і зазначена теплота виділяється при взаємодії 2 моль газоподібного водню з 1 моль газоподібного кисню з утворенням 2 моль рідкої води.

Якщо стехіометричні коефіцієнти у термохімічному рівнянні змінюються, то так само необхідно змінювати і величину теплового ефекту реакції:



Закон Лавуазьє–Лапласа:

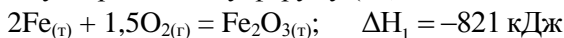
Теплота розкладу даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак. Наприклад, якщо останню реакцію записати у зворотному напрямку як розклад рідкої води, то тепловий ефект такої ендотермічної реакції буде дорівнювати:



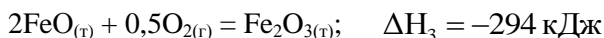
Закон Гесса:

Тепловий ефект реакції залежить від виду і стану вихідних речовин і продуктів реакції і не залежить від шляху, за яким перебігає процес.

Отже, теплота хімічної реакції не залежить від особливості її механізму та кінетики. Приклад, що ілюструє закон Гесса, залізо реагує з киснем і утворює оксиду феруму (III):



Цю ж реакцію можна виконати іншим шляхом — через проміжну стадію утворення оксиду феруму (II):



За законом Гесса справедливим є рівняння, у якому теплота процесу за першим шляхом дорівнює алгебричній сумі теплот реакцій за другим шляхом:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad \Delta H_1 = -527 + (-294) = -821 \text{ кДж}$$

Сказане можна проілюструвати за допомогою наочної схеми і ентальпійної діаграми (рис. 2.1).

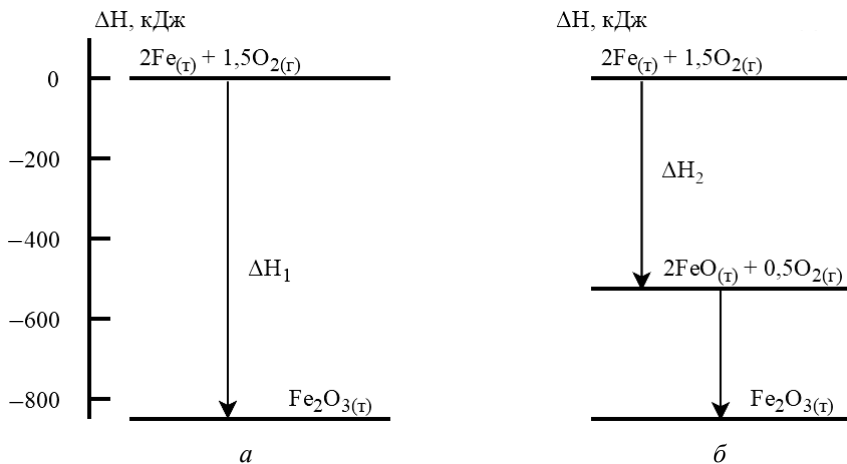
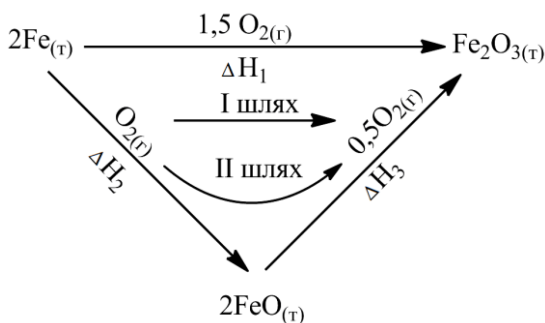
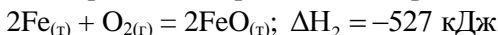


Рис. 2.1. Ентальпійна діаграма утворення Fe_2O_3 :

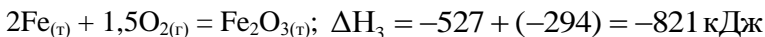
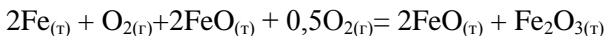
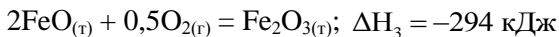
a — за першим шляхом; *б* — за другим шляхом

Термохімічні рівняння, подібно до звичайних алгебричних, можна складати між собою, віднімати, множити чи ділити на числа

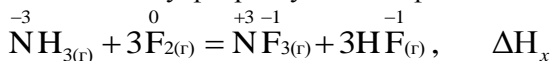
і такі ж самі дії необхідно виконувати з тепловими ефектами. Наприклад, для попереднього термохімічного рівняння:



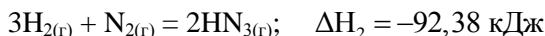
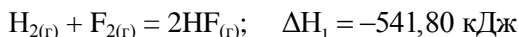
+



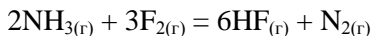
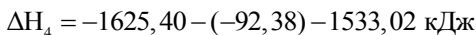
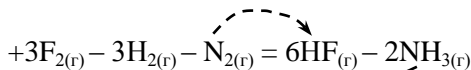
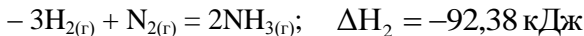
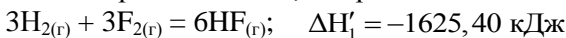
Значена властивість термохімічних рівнянь дозволяє обчислювати теплові ефекти реакцій, використовуючи необхідний набір інших реакцій з відомими тепловими ефектами. Це дозволяє оцінювати теплоти реакцій, які важко досліджувати експериментально. Наприклад, необхідно визначити тепловий ефект (ΔH_x) процесу окиснення аміаку фтором у газовій фазі:



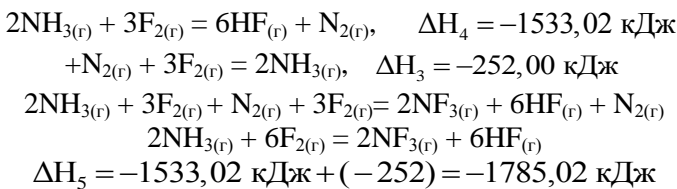
якщо є довідкові дані щодо перебігу хімічних реакцій за термохімічними рівняннями:



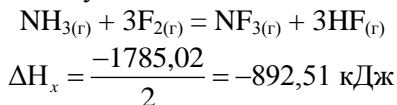
У першому з додаткових рівнянь збільшимо стехіометричні коефіцієнти у три рази і у стільки ж разів змінимо тепловий ефект цієї реакції ($\Delta H'_1$). Віднімемо від нього друге термохімічне рівняння та скоротимо складові, яким відповідають однаковий склад речовин і їх агрегатний стан, але різні знаки:



Отримане термохімічне рівняння (ΔH_4) складемо з наведеним вище третім з додаткових рівнянь (ΔH_3):



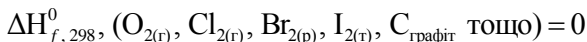
Скоротимо стехіометричні коефіцієнти і, відповідно, тепловий ефект останнього рівняння удвічі, отримаємо шукану відповідь на поставлене у задачі питання:



Теплові ефекти хімічних реакцій можна обчислювати за теплотами утворення речовин, які приймають у них участь. Звичайно обчислення відносять до стандартних температури і тиску.

Стандартна теплота або стандартна ентальпія утворення речовини — це тепловий ефект ізобарно-ізохоричної реакції утворення 1 моль речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов.

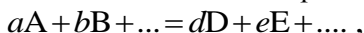
Значення стандартних теплот утворення речовин визначені для багатьох сполук і наведені у довідниках $\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль. Стандартна теплота утворення простих речовин, стійких за стандартних умов, прийнята за нуль:



Отже, ця термодинамічна властивість речовин має відносний характер.

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між алгебричною сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Для реакції, якій відповідає загальне рівняння:



тепловий ефект буде дорівнювати:

$$\Delta H_{298}^0 = (d\Delta H_{f, 298}^0 (\text{D}) + e\Delta H_{f, 298}^0 (\text{E}) + \dots) - (a\Delta H_{f, 298}^0 (\text{A}) + b\Delta H_{f, 298}^0 (\text{B}) + \dots)$$

Для прикладу за цим методом обчислимо теплоту наведеної вище реакції окиснення аміаку фтором:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= (\Delta H_{f, 298}^0(\text{NF}_{3r}) + 3\Delta H_{f, 298}^0(\text{HF}_r)) - (\Delta H_{f, 298}^0(\text{NF}_{3r})) = \\ &= (-126 - 3 \cdot 270,9) - (-46,19) = -892,51 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Тепловий ефект реакції можна обчислювати за теплотами згорання речовин, які приймають участь у процесі:

Стандартна теплота або стандартна ентальпія згорання речовини — це тепловий ефект при сталому тиску реакції окиснення киснем одного моль речовини з утворенням продуктів її повного згорання (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 тощо).

Значення теплот згорання наведені у довідниках. Вони відносяться до 1 моль речовини, яку спалюють, і мають розмірність:

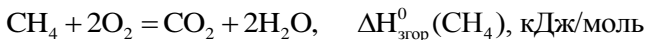
$$\Delta H_{\text{згор}}^0, \text{ кДж/моль}$$

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між алгебричною сумою теплот згорання речовин, які вступили в реакцію, і сумою теплот згорання продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Для наведеного вище загального виразу хімічної реакції тепловий ефект буде дорівнювати:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= (a\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{A}) + b\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{B}) + \dots) - \\ &-(d\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{D}) + e\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{E}) + \dots)\end{aligned}$$

Теплота згорання речовини ($\Delta H_{\text{згор}}^0$) зв'язана з її теплою утворення (ΔH_f^0). Для доведення цього розглянемо процес окиснення 1 моль метану в атмосфері надлишку кисню:



У наведеному рівнянні величина $\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{CH}_4)$ є її тепловим ефектом, який може бути визначеним як різниця між алгебричними сумами теплом утворення продуктів реакції і теплот утворення вихідних речовин:

$$\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{CH}_4) = (\Delta H_{f, 298}^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_{f, 298}^0(\text{H}_2\text{O})) - \Delta H_{f, 298}^0(\text{CH}_4)$$

Оскільки

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}, \text{ а}$$

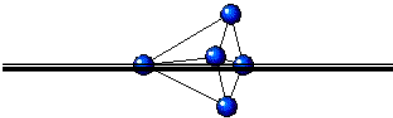
$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ кДж/моль}$$

то зв'язок між зазначеними термохімічними чинниками буде мати вигляд:

$$\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{CH}_4) = -965,10 - \Delta H_{f, 298}^0(\text{CH}_4)$$

наприклад, якщо $\Delta H_{f, 298}^0(\text{CH}_4) = -74,85 \text{ кДж/моль}$, то теплота його згорання буде дорівнювати:

$$\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{CH}_4) = -965,10 - (-74,85) = -890,25 \text{ кДж/моль}$$



2.3. Ентропія

Більшість мимовільно перебігаючих процесів супроводжується виділенням теплоти. Система прагне перейти у стан з меншою енергією. Тут енергетичний (ентальпійний) чинник ($\Delta H < 0$) спрямовує процеси у бік найменшої енергії системи, який є найстійкішим.

Однак існує багато ендотермічних процесів, що перебігають з поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$), але можуть відбуватися мимовільно. Рушійною силою тут є прагнення системи перейти з більш впорядкованого у менш впорядкований стан. Наприклад, змішування різних газів призводить до зростання неупорядкованості системи і тому відбувається самочинно. Зворотній процес — розділення газової суміші самочинно не відбувається.

Відомо, що стан системи характеризується термодинамічними параметрами – температурою, тиском, об'ємом, концентрацією, енергією тощо. Це є параметри макростану системи. Разом з цим, кожному макростану системи відповідає величезна кількість мікростанів, які визначаються взаємним положенням частинок, їх швидкостями, напрямками руху тощо.

Число мікростанів, яке відповідає даному макростану системи, називають термодинамічною ймовірністю (W).

Таким чином, ймовірність макростану системи тим вища, чим більша множинність її мікростанів. Система прагне до

мимовільного переходу у макростан з максимальною множинністю, тобто з максимальною невпорядкованістю.

Кількісною мірою невпорядкованості системи є її ентропія S . Зв'язок між ентропією і термодинамічною ймовірністю визначається рівнянням Больцмана:

$$S = \frac{R}{N_A} \ln W$$

де R — універсальна газова стала; N_A — число Авогадро.

Відношення $\frac{R}{N_A}$ називають *константою Больцмана*:

$$\kappa = \frac{8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Тоді

$$S = \kappa \ln W$$

Для ідеальних кристалів чистої речовини при абсолютному нулі (0 К), коли коливання атомів відсутні, можливим є тільки один стан і $W = 1$. Тоді за рівнянням Больцмана — $S = 0$. Під час підвищення температури виникають і посилюються коливання частинок, зростає кількість мікростанів і ентропія системи збільшується.

Отже, на відміну від ентальпії, абсолютні значення якої невідомі, абсолютні значення ентропії визначені для багатьох простих і складних речовин.

Ентропію речовин прийнято відносити до 1 моль і стандартних умов — стандартна ентропія S_{298}^0 , Дж/К·моль. На відміну від стандартних ентальпій утворення простих речовин, які прийняті за нуль, ентропії простих речовин, стійких за стандартних умов, не дорівнюють нулю, вони більші за нуль, наприклад $S_{298}^0(\text{O}_{2(r)}) = 205,04 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$.

Ентропія речовин зростає при переході від їх твердого до рідкого і далі до газоподібного стану, тобто від більш впорядкованого до менш впорядкованого стану з більшим числом мікростанів, наприклад:

$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_t) < S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_p) < S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_g) \\ 39,30 \quad 70,08 \quad 188,72 \quad \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$$

При реакціях у твердій або рідкій фазах виникнення серед продуктів газоподібних речовин завжди супроводжується зростанням ентропії системи ($\Delta S > 0$).

Кількісно зміна ентропії системи внаслідок перебігу процесу визначається на основі ентропії окремих речовин — дорівнює різниці між алгебричною сумою ентропії продуктів реакції і сумою ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$aA + bB + \dots = dD + eE + \dots$$

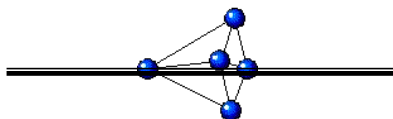
$$\Delta S_{298}^0 = (dS_{298}^0(D) + eS_{298}^0(E) + \dots) - (aS_{298}^0(A) + bS_{298}^0(B) + \dots)$$

де a, b, d, e — стехіометричні коефіцієнти реакції.

На знак зміни ентропії у хімічних реакціях впливає не тільки виникнення нових речовин, але й інших агрегатних станів сполук.

Наприклад, якщо кількість газоподібних продуктів реакції (n_2 , моль) перевищує кількість газоподібних вихідних речовин (n_1 , моль) $n_2 > n_1$, то $\Delta n = n_2 - n_1 > 0$ і ентропія зростає $\Delta S > 0$, якщо навпаки $n_2 < n_1$, то $\Delta n < 0$ і ентропія зменшується $\Delta S < 0$.

2.4. Енергія Гіббса



Із сказаного вище випливає, що напрямком мимовільного перебігу процесів визначають два чинники:

(1) прагнення системи перейти у стан з меншою енергією, що визначається ентальпійним чинником $\Delta H < 0$;

(2) прагнення системи перейти у стан з більшою неупорядкованістю, що визначається ентропійним фактором $\Delta S > 0$.

Сумарний ефект ентальпійного і ентропійного факторів в ізобарно-ізотермічних процесах передає рівняння Гіббса

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

Запишемо це рівняння відносно величини зміни ентальпії — теплового ефекту ізобарно-ізотермічного процесу ($\Delta Q_p = \Delta H$)

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

Тут $T\Delta S$ — це частина теплоти реакції, яка іде на створення неупорядкованості системи, тобто некорисно розсіюється («зв'язана енергія»). Вона не може бути використаною для виконання корисної роботи.

ΔG — це частина загальної теплоти (енергії) реакції, яка може бути використаною для виконання корисної роботи. Енергія Гіббса визначає максимальну роботу, яку здатна виконувати система при переході з одного стану у інший, наприклад, від вихідних речовин до продуктів реакції:

$$-\Delta G = A_{\max}$$

Ентальпійний і ентропійний чинники, які відображені у рівнянні Гіббса, діють незалежно один від одного і результат їх сумісної дії визначає напрямок мимовільного перебігу процесу.

Термодинамічний критерій мимовільного перебігу процесів:

$$\Delta G < 0$$

Отже, мимовільно відбуваються процеси, які супроводжуються зменшенням енергії Гіббса, тобто коли система віддає вільну енергію. При $\Delta G > 0$ процес у прямому напрямку не перебігає.

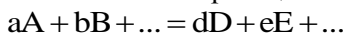
Зміну енергії Гіббса при переході системи з одного стану до другого за різних температур можна оцінювати на основі рівняння Гіббса з використанням попередньо обчислених (як було показано раніше) величин зміни ентальпії (ΔH_{298}^0) і ентропії (ΔS_{298}^0), наближено вважаючи їх незалежними від температури.

Для стандартних тиску і температури системи зміну енергії Гіббса (ΔG_{298}^0) можна обчислювати на підставі табличних даних за стандартними енергіями Гіббса утворення речовин ($\Delta G_{f,298}^0$), які беруть участь у реакції. Ця величина для простих речовин, стійких за стандартних умов, прийнята за нуль:

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{O}_{2(\text{r})}, \text{H}_{2(\text{r})}, \text{Cl}_{2(\text{r})}, \text{Br}_{2(\text{r})}, \text{I}_{2(\text{r})}, \text{C}_{\text{граф.}} \dots) = 0$$

Зміна стандартної енергії Гіббса у реакції дорівнює різниці між алгебричними сумами енергій Гіббса утворення продуктів і вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Для загального рівняння хімічної реакції:



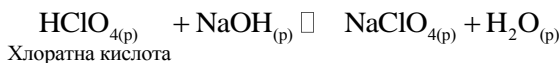
зміна енергії Гіббса дорівнюватиме:

$$\Delta G_{298}^0 = (d\Delta G_{f,298}^0(D) + e\Delta G_{f,298}^0(E) + \dots) - (a\Delta G_{f,298}^0(A) + b\Delta G_{f,298}^0(B) + \dots)$$

Термодинамічні властивості іонів у розчинах визначаються відносно іонів гідрогену H_p^+ , для яких стандартні ентальпія утворення, ентропія і енергія Гіббса утворення прийняті за нуль:

$$\Delta H_{f,298}^0(H_p^+) = 0, \quad \Delta S_{298}^0(H_p^+) = 0, \quad \Delta G_{f,298}^0(H_p^+) = 0$$

Для іонних реакцій у розчинах при обчисленні їх теплового ефекту, зміни ентропії і енергії Гіббса керуються загальними правилами розрахунків з використанням довідкових даних. Наприклад, для наведеної нижче іонної реакції у водному розчині необхідно визначити вказані чинники (ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , ΔG_{298}^0):



іонна форма рівняння:

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ кДж/моль} : \begin{matrix} \text{H}^+ & \text{ClO}_4^- & \text{Na}^+ & \text{OH}^- & \text{Na}^+ & \text{ClO}_4^- & \text{H}_2\text{O} \\ 0 & -131,4 & -239,9 & -230,19 & -239,9 & -131,4 & -285,82 \end{matrix}$$

$$\Delta S_{298}^0 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} : 0 \quad 180,70 \quad 58,91 \quad -10,86 \quad 58,91 \quad 180,70 \quad 70,08;$$

$$\Delta G_{f,298}^0 \text{ кДж/моль} : 0 \quad -10,81 \quad -262,13 \quad -157,42 \quad -262,13 \quad -10,80 \quad -237,24;$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (\Delta H_{f,298}^0(\text{Na}^+) + \Delta H_{f,298}^0(\text{ClO}_4^-) + \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})) - \\ &- (\Delta H_{f,298}^0(\text{H}^+) + \Delta H_{f,298}^0(\text{ClO}_4^-) + \Delta H_{f,298}^0(\text{Na}^+) + \Delta H_{f,298}^0(\text{OH}^-)) = \\ &= (0 - 239,90 - 131,40 + 285,83) - \\ &- (-131,40 - 239,90 - 230,19) = -55,64 \text{ кДж}; \\ \Delta S_{298}^0 &= (S_{298}^0(\text{Na}^+) + S_{298}^0(\text{ClO}_4^-) + S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})) - \\ &- (S_{298}^0(\text{H}^+) + S_{298}^0(\text{ClO}_4^-) + S_{298}^0(\text{Na}^+) + S_{298}^0(\text{OH}^-)) = \\ &= (58,91 + 180,70 + 70,08) - (0 + 180,70 + 58,91 - 10,86) = \\ &= 80,94 \text{ Дж/К}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= (\Delta G_{f, 298}^0(\text{Na}^+) + \Delta G_{f, 298}^0(\text{ClO}_4^-) + \Delta G_{f, 298}^0(\text{H}_2\text{O})) - \\ &- (\Delta G_{f, 298}^0(\text{H}^+) + \Delta G_{f, 298}^0(\text{ClO}_4^-) + \Delta G_{f, 298}^0(\text{Na}^+) + (\Delta G_{f, 298}^0(\text{OH}^-) = \\ &= (-262,13 - 10,80 - 237,24) - (0 - 10,80 - 262,13 - 157,42) = \\ &= -79,82 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Зміну енергії Гіббса у реакції можна також визначити на підставі рівняння Гіббса з використанням обчислених вище значень ΔH_{298}^0 і ΔS_{298}^0

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \\ \Delta G_{298}^0 &= -55,64 - 298 \cdot 80,94 \cdot 10^{-3} = -79,76 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Розглянемо приклади типових процесів та вплив ентальпійного і ентропійного факторів на напрямок їх мимовільного перебігу.

1. Екзотермічні реакції, які відбуваються зі зростанням ентропії: $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$. Тут обидва фактори, ентальпійний і ентропійний, спричиняють самочинний перебіг реакцій у прямому напрямку. Згідно з рівнянням Гіббса величина ΔG має від'ємне значення за будь-яких температур (рис. 2.2).

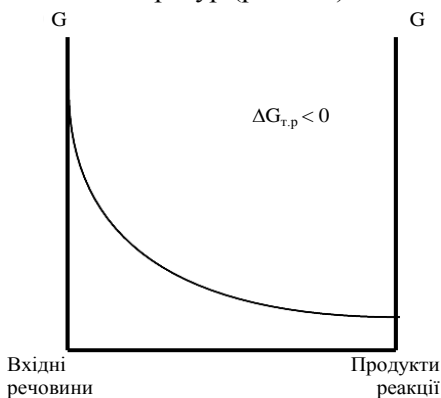
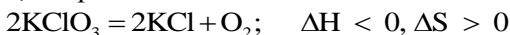
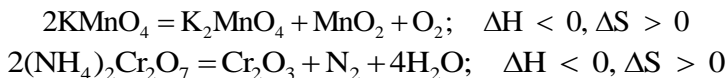


Рис. 2.2. Характер зміни енергії Гіббса в однобічних реакціях

Такі реакції належать до однобічних і у зворотному напрямку не перебігають, наприклад:

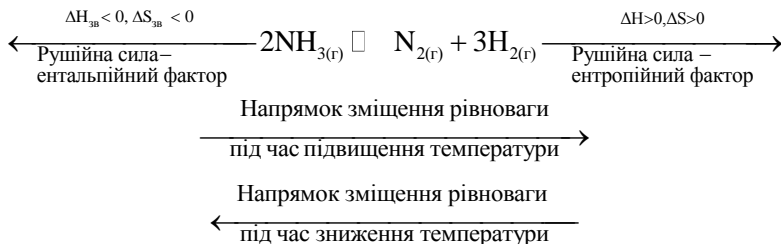




Іншим прикладом такого типу процесів є розчинення у воді метанолу, сульфатної кислоти та деяких інших, які необмежено змішуються з водою.

2. Ендотермічні процеси, які відбуваються зі зростанням ентропії: $\Delta H > 0, \Delta S > 0$.

Тут ентропійний фактор спрямовує процес у пряму напрямку, а ентальпійний — у зворотному. Такі процеси належать до оборотних і можуть перебігати як у пряму, так і у зворотному напрямку, наприклад:



Ця реакція у пряму напрямку (розкладання аміаку) супроводжується збільшенням кількості молекул, що викликає зростання ентропії системи ($\Delta S > 0$). Ентропійний чинник спрямовує процес праворуч — у бік створення більшої неупорядкованості середовища реакції. За рівнянням Гіббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ можна бачити, що роль ентропійного фактора повинна зростати за збільшення температури. За цих умов рівновага реакції зміщується праворуч. При високих температурах, коли стає $T\Delta S > \Delta H$, наближено можна прийняти, що $\Delta G \approx -T\Delta S$.

Оскільки $\Delta S > 0$, то знак зміни енергії Гіббса буде від'ємним $\Delta G < 0$ і реакція відбуватиметься мимовільно у пряму напрямку — у бік продуктів розкладання аміаку.

Навпаки, при зниженні температури роль ентропійного чинника зменшується і відповідно зростає внесок ентальпійного.

Рівновага зміщується ліворуч. За низьких температур, коли $T\Delta S < |\Delta H|$ зміна енергії Гіббса у прямому напрямку набуває позитивного значення $\Delta G \cong \Delta H > 0$ і процес розкладання аміаку самочинно не відбувається.

Реакція перебігає у зворотному напрямку — утворення аміаку з простих речовин, де рушійною силою є саме ентальпійний фактор ($\Delta H_{\text{звор}} < 0$) і його внесок починає перевищувати ентропію

$$\Delta S_{\text{звор}} < 0): |\Delta H_{\text{звор}}| > |T\Delta S_{\text{звор}}| \quad \text{і} \quad \Delta G_{\text{звор}} \cong \Delta H_{\text{звор}} < 0$$

Зазначені міркування доцільно перевірити систематичним розглядом залежності $\Delta G - T$ для прямої реакції розкладу аміаку за наведеним вище хімічним рівнянням.

Оцінку зміни енергії Гіббса (ΔG) за різних температур можна виконати шляхом попереднього обчислення на підставі довідкових значень стандартних ентальпій утворення речовини ($\Delta H_{f,298}^0$) і їх ентропій (ΔS_{298}^0) змін ентальпії (ΔH) і ентропії (ΔS) системи і подальшим використанням рівняння Гіббса:

$$\Delta H = -2\Delta H_{f,298}^0(\text{NH}_3) = -2(-46,19) = 92,38 \text{ кДж}$$

$$\Delta S = (\Delta S_{298}^0(\text{N}_2) + 3\Delta S_{298}^0(\text{H}_2)) - 2\Delta S_{298}^0(\text{NH}_3) = (199,9 + 3 \cdot 130,52) - 2 \cdot 192,6 = 206,26 \text{ Дж/К}$$

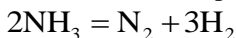
З урахуванням обчислення складових рівняння Гіббса набуває вигляду:

$$\Delta G = 92,38 - T \cdot 206,26 \cdot 10^{-3}$$

Значення ΔG за різних температур наведені в табл. 2.1 і ілюстровані рис. 2.3.

Таблиця 2.1

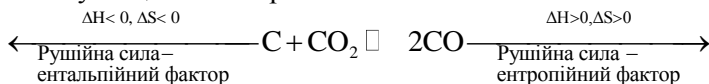
Залежність енергії Гіббса від температури для реакції:



<i>T</i> , К	300	400	500	600
ΔG , кДж	30,50	9,77	-10,75	-31,37

З наведених обчислень можна бачити, що мимовільний перебіг реакції є можливим тільки при нагріванні, де ΔG набуває від'ємних значень.

Подібна картина спостерігається і у разі інших ендотермічних реакцій, які відбуваються зі зростанням ентропії, наприклад, поширена оборотна реакція, яка перебігає у разі горіння вугілля та вуглецевих матеріалів:

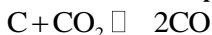


За довідковими даними обчислимо значення ΔH і ΔS для прямої реакції і за рівнянням Гіббса — величини ΔG зі різних температур для визначення напрямку і умов самочинного перебігу процесу (табл. 2.2, рис. 2.3):

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2\Delta H_{f, 298}^0(\text{CO}) - \Delta H_{f, 298}^0(\text{CO}_2) = \\ &= 2(-110,52) - (-393,51) = 172,47 \text{ кДж} \\ \Delta S &= 2S_{298}^0(\text{CO}) - (S_{298}^0(\text{C}_{\text{гр}}) + S_{298}^0(\text{CO}_2)) = \\ &= 2 \cdot 197,54 - (5,74 + 213,68) = 175,66 \text{ Дж/К} \\ \Delta G &= 172,47 - T175,66 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Таблиця 2.2

Залежність енергії Гіббса від температури для реакції:



T, К	800	900	1000	1100
ΔG , кДж	31,94	14,38	-3,19	-20,76

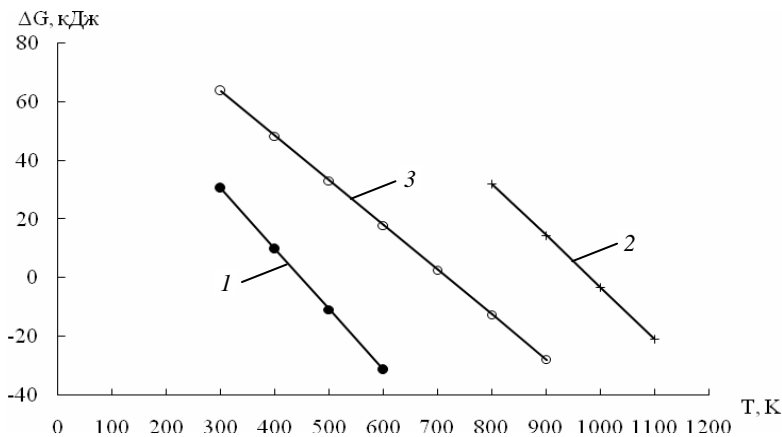
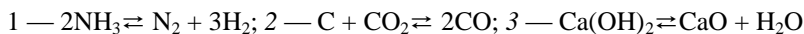


Рис. 2.3. Зміна енергії Гіббса залежно від температури для реакцій:

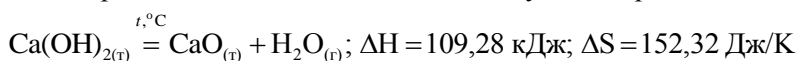


Графічні залежності $\Delta G - T$ для обох наведених реакцій рис. 2.3 показують, що величини ΔG набувають для них від'ємних значень за підвищених температур: для першої 400 К, для другої — вище 950 К, після яких стає можливим мимовільний процес перетворення вихідних речовин у продукти.

До поширених методів добування оксидів елементів належать процеси термічного розкладання деяких їх гідроксидів, кислот та солей.

Такі процеси є ендотермічними і рушійною силою в них виступає ентропійний фактор, роль якого зростає при збільшенні температури. Тому для їх експериментального здійснення необхідним є визначення температурних режимів синтезів.

Наприклад, оксид кальцію можна добувати за реакцією:



Для оцінки температурних умов перебігу реакцій необхідно визначити залежність зміни енергії Гіббса від температури на підставі початкового обчислення значень зміни ентальпії і ентропії процесу:

$$\begin{aligned} \Delta H &= (\Delta H_{f, 298}^0(\text{CaO}_{(\text{т})}) + \Delta H_{f, 298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})})) - (\Delta H_{f, 298}^0(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})})) = \\ &= (-635,5 - 241,82) - (-986,6) = 109,28 \text{ кДж} \\ \Delta S &= (S_{298}^0(\text{CaO}_{(\text{т})}) + S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})})) - (S_{298}^0(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})})) = \\ &= (39,7 + 188,72) - (76,1) = 152,32 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

Тоді рівняння Гіббса для розглянутої реакції набуває вигляду

$$\Delta G = 109,28 - T152,32 \cdot 10^{-3} \text{ кДж},$$

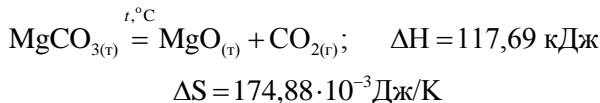
а прямолінійна залежність $\Delta G - T$ буде відповідати даним, наведеним у табл. 2.3 і рис. 2.3.

Таблиця 2.3

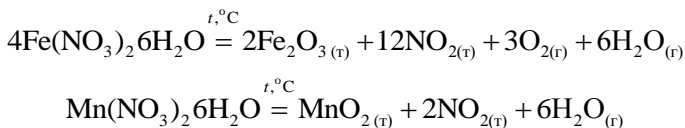
Залежність $\Delta G - T$ для реакції: $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$

T, K	300	400	500	600	700	800	900
$\Delta G, \text{кДж}$	63,58	48,35	33,12	17,89	2,66	-12,58	-27,81

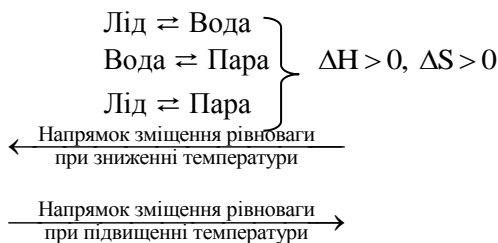
Результати обчислень свідчать про те, що реакція дегідратації гідроксиду кальцію може бути здійснена за температур, вищих за 700 К. Подібна картина характерна і для ендотермічних реакцій добування оксидів з їх карбонатів (рис. 2.3):



$\text{ZnCO}_{3(\text{т})} \stackrel{t, ^\circ\text{C}}{=} \text{ZnO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{т})}; \quad \Delta H = 66,63 \text{ кДж}; \Delta S = 164,85 \text{ Дж/К}$
 або з нітратів:



До оборотних процесів, які супроводжуються поглинанням теплоти і зростанням ентропії системи, належать багато фазових переходів речовин, наприклад:



Рушійною силою цих процесів у прямому напрямку є прагнення системи перейти у стан з більшою невпорядкованістю, тобто ентропійний фактор, внесок якого зростає при збільшенні температури.

Розуміння змісту зазначених фазових переходів речовин дає діаграма стану води (рис. 2.4).

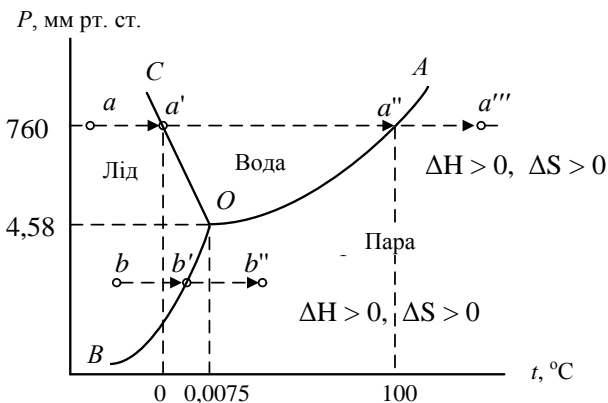
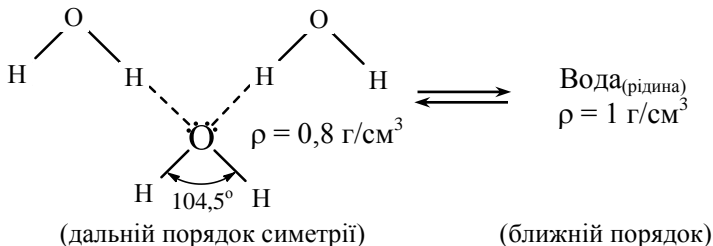


Рис. 2.4. Діаграма стану води

Лінія OA — крива кипіння відображує залежність тиску насиченої пари над водою від температури у рівновазі Вода \square Пара. При підвищенні температури тиск насиченої пари зростає і коли він досягає зовнішнього тиску рідина закипає. За тиску 101325 Па (760 мм рт. ст.) вода кипить за температури 100 °С. При охолодженні тиск насиченої пари зменшується. За умов: $t = 0,0075$ °С і $P_{\text{нас}} = 4,58$ мм рт. ст., вода починає кристалізуватися і встановлюється рівновага між трьома фазами води (потрійна точка), що є умовою кристалізації рідини:

За подальшого охолодження системи вся вода закристалізується і утворюється рівновага Лід \square Пара. Лінія OB — крива сублимації (або возгонки) відображує залежність тиску насиченої пари над льодом для цієї рівноваги.

Якщо систему з трьох фаз (точка O) піддати стисненню, то насичена пара сконденсується і встановиться рівновага Лід \square Вода. Ця рівновага мало залежить від зовнішнього тиску, оскільки обидві фази є конденсованими. Але усе ж такі при підвищенні тиску ця рівновага дещо зміщується у бік води, яка має більшу густину, ніж лід:



Тому при підвищенні тиску температура плавлення льоду дещо знижується. Так, при тиску в 1 атм. лід плавиться за температури 0 °С. Лінію *OC*, яка відображає залежність температури плавлення льоду від зовнішнього тиску, називають *кривою плавлення*.

Криві на діаграмі поділяють усю площину між осями на три області однофазного стану речовини.

Діаграми стану дозволяють простежити фазові переходи речовини при зміні умов. Для цього по діаграмі переміщують точку, яку називають фігуративною.

Наприклад, візьмо точку *a*, у якій система складається з однієї фази — льоду під тиском, більшим, ніж тиск насиченої пари у потрійній точці *O*. При нагріванні системи за умов сталого тиску температура льоду зростає і у точці *a'* перетинання з кривою *OC*, він плавиться за сталою температурою, вся теплота витрачається на плавлення льоду.

Далі утворена вода нагрівається і за умов, які відповідають точці *a''* перетинання з кривою *OA* вода закипає за сталої температури. Після випаровування усієї води відбувається перехід системи до ненасиченої пари або газу (*a'''*).

Якщо ж взяти точку *b*, яка відповідає однофазній системі — льоду, який перебуває під тиском нижче за тиск насиченої пари у потрійній точці *O*, то під час нагрівання за сталим тиском у точці *b'* лід випаровується, тобто відбувається перехід речовини з твердого стану до пари — сублимація або возгонка.

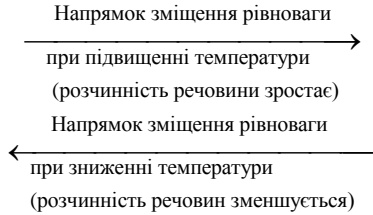
Процеси фазових переходів Лід→Вода Вода→Пара Лід→Пара є ендотермічними ($\Delta H > 0$) і відбувається з підвищенням ентропії ($\Delta S > 0$). Останній фактор є рушійною силою процесів, і його роль зростає за підвищення температури.

Навпаки, за низьких температур визначаючим стає ентальпійний фактор, який спрямовує процеси фазових переходів у зворотному напрямку.

Теплоти плавлення, випаровування рідини і сублимації твердої фази чисельно дорівнюють і протилежні за знаком теплотам кристалізації, конденсації пари і осадження.

До ендотермічних процесів, перебіг яких супроводжується зростанням ентропії, належить розчинення багатьох твердих речовин і деяких рідин у рідинах:





Стандартна теплота розчинення $\Delta H_{\text{розч}}^0$ — це кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при розчиненні 1 моль речовини. Теплота розчинення речовини складається з теплових ефектів окремих стадій, які визначаються механізмом його перебігу і включають:

1. Руйнування зв'язків між частинками речовини, яка розчиняється, і між частинками розчинника. Ці процеси потребують затрати енергії, тобто є ендотермічними $\Delta H_{\text{розр.зв}} > 0$.

2. Утворення нових зв'язків між частинками речовини і розчинника. Цей процес називають *сольватацією* або у разі водних розчинів — *гідратацією*, а утворені угруповання — *сольватами* або *гідратами*, якщо розчинником є вода.

Сольватація може бути зумовлена дією сил міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса, утворенням водневих або донорно-акцепторних зв'язків. Унаслідок сольватації виникають зв'язки між частинками речовини і молекулами розчинника, тому такі процеси завжди супроводжуються виділенням теплоти і є екзотермічними $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$.

Загальний тепловий ефект розчинення дорівнює алгебричній сумі теплоти, яка витрачається на розривання зв'язків між частинами речовини, і теплоти сольватації:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розр.зв}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Знак і величина теплоти розчинення залежить від внеску кожної з зазначених складових.

Подібна картина спостерігається і у разі процесу розчинення електролітів, де руйнування зв'язків з утворенням іонів є ендотермічним процесом, а сольватація (гідратація) іонів у розчині — екзотермічним.

Якщо $\Delta H_{\text{розр.зв}} > |\Delta H_{\text{сольв}}|$, то розчинення буде супроводжуватися поглинанням теплоти і $\Delta H_{\text{розч}} > 0$.

Якщо, навпаки, $|\Delta H_{\text{сольв}}| > \Delta H_{\text{розр.зв}}$, то процес буде екзотермічним.

Під час розчинення речовин відбувається зміна ентропії системи, яка визначається алгебричною сумою ентропії розриву зв'язків між частинками речовини ($\Delta S_{\text{розр.зв}}$) і ентропії сольватації ($\Delta S_{\text{сольв}}$):

$$\Delta S_{\text{розч}} = \Delta S_{\text{розр.зв}} + \Delta S_{\text{сольв}}$$

Оскільки при розриванні зв'язків між частинками речовин їх число у розчині зростає, то відповідно, збільшується ентропія системи і $\Delta S_{\text{розр.зв}} > 0$. Сольватація навпаки, супроводжується зв'язуванням частинок молекулами розчинника і неупорядкованість системи зменшується $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$. Тому залежно від внеску кожного з цих чинників ентропія розчинення може набувати позитивних або негативних значень.

Використання рівняння Гіббса

$$\Delta G_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розч}} + T\Delta S_{\text{сольв}}$$

дозволяє визначати вільну енергію розчинення і напрямок мимовільного перебігу процесів розчинення та виділення речовин. Так, якщо $\Delta G_{\text{розч}} < 0$, то термодинамічно можливим є самочинне розчинення речовини, а при $\Delta G_{\text{розч}} > 0$, навпаки, буде спостерігатися виділення її частини з розчину.

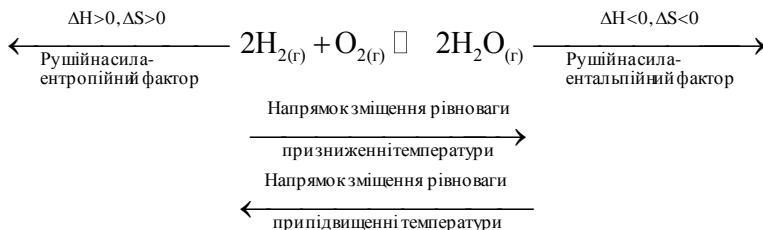
Для твердих речовин з міцними кристалічними ґратками характерним є $\Delta H_{\text{розр.зв}} \gg |\Delta H_{\text{сольв}}|$, тому процес їх розчинення найчастіше є ендотермічним і $\Delta H_{\text{розч}} > 0$, а рушійною силою виступає ентропійний фактор.

Наприклад, $\Delta H_{\text{розч}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 26,48 \text{ кДж/моль}$. Тому розчинність таких сполук, яка визначається як концентрація їх насиченого розчину, закономірно зростає при нагріванні.

3. Екзотермічні процеси, які відбуваються зі зменшенням ентропії: $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$.

Тут рушійною силою перебігу процесів у прямому напрямку є ентальпійний фактор — прагнення системи перейти у більш

стійкий стан з меншою енергією, у той час як ентропійний фактор спрямовує процеси у протилежному напрямку, наприклад:



Для прямої реакції зміна енергії Гіббса набуватиме від'ємних значень $\Delta G < 0$ тоді, коли переважаючим буде ентальпійний фактор, тобто за умови $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Ця нерівність буде виконуватися за відносно низьких температур, що забезпечить мимовільний перебіг реакції у прямому напрямку. Навпаки, при високих температурах може відбуватися мимовільний перебіг реакції у зворотному напрямку – у бік розкладу води на прості речовини. Дійсно як показують експериментальні спостереження при помірному нагріванні водень з вибухом реагує з киснем з утворенням водної пари, а за температур, вищих за 1500 К, навпаки, вода з вибухом розкладається на водень і кисень.

Оціночні обчислення значень ΔG за різних температур (як показано раніше) дають такі результати (рис. 2.5):

$$\begin{array}{l}
 \Delta H_{f, 298}^0 : \quad 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \\
 \text{кДж/моль} \quad 0 \quad 0 \quad -241,82 \\
 S_{298}^0, \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} : 130,52 \quad 205,04 \quad 188,72
 \end{array}$$

$$\Delta H = -2 \cdot 241,82 = -483,64 \text{ кДж}$$

$$\Delta S = 2 \cdot 188,72 - (2 \cdot 130,52 + 205,04) = -88,64 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G = -483,64 + T \cdot 88,64 \cdot 10^{-3}$$

T, К	1000	2000	3000	4000	5000
ΔG , кДж	-395,0	-306,36	-217,72	+129,08	+40,44

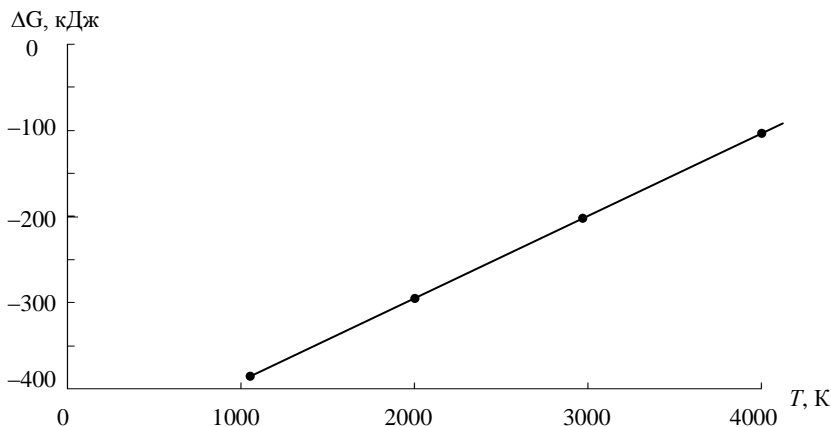
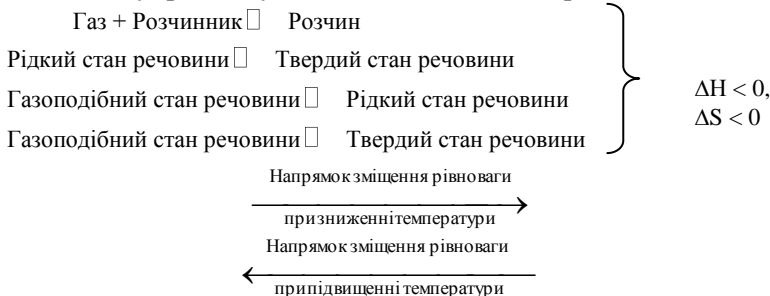


Рис. 2.5. Залежність ΔG від температури для реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

До подібного типу оборотних процесів належить розчинення газів у рідинах, кристалізація рідин, конденсація газів (див. рис. 2.4). У прямому напрямку вони відбуваються як екзотермічні процеси, що супроводжуються зменшенням енергії системи:

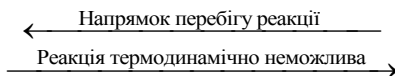


Рушійна сила зазначених процесів у прямому напрямку — ентальпійний фактор, у той час як ентропійний фактор спрямовує процес у зворотному напрямку. Тому зниження температури і, відповідно, зменшення ролі ентропійного фактору викликає зміщення рівноваги праворуч.

4. Ендотермічні процеси, які відбуваються зі зниженням ентропії: $\Delta H > 0, \Delta S < 0$.

Обидва чинники (рушійні сили) — ентропійний і ентальпійний фактори спрямовують такі процеси у зворотному напрямку. Для прямої реакції зміна енергії Гіббса буде позитивною величиною $\Delta G > 0$ за будь-яких температур і її перебіг у прямому

напрямку є термодинамічно неможливим, вона може перебігати тільки у зворотному напрямку (є однією, необоротною), наприклад:



5. Якщо у системі, де відбувається оборотний процес, досягається зрівноважування ентальпійного і ентропійного факторів, що спрямовують його у протилежних напрямках ($\Delta H = T\Delta S$), то досягається стан рівноваги, для якого $\Delta G = 0$.

Відсутність зміни енергії Гіббса в оборотній системі є термодинамічним критерієм стану її рівноваги. Стан рівноваги є властивим для оборотних хімічних і фізичних процесів. прикладом останніх є фазові рівноваги, наведені на рис. 2.4. Основні знаки рівноваги:

(1) За даних умов стан рівноваги у системі є однаковим, незалежно від того, з якого боку система підходить до нього — з боку вихідних речовин чи з боку продуктів (рис. 2.6).

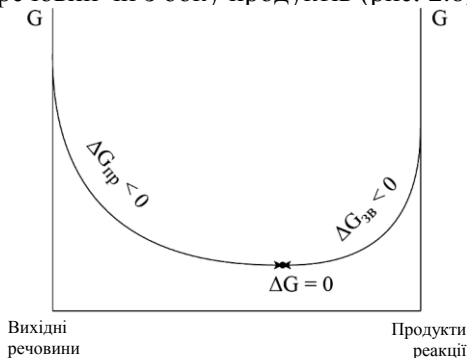


Рис. 2.6. Досягнення оборотними системами стану рівноваги

На рис. 2.6 можна побачити, що в оборотних процесах їх мимовільний перебіг може відбуватися тільки до стану рівноваги.

(2) Рівновага — це не застигла система, вона має динамічний характер. Тобто, сталість властивостей рівноважної системи обумовлена не відсутністю процесів на молекулярному рівні, а однаковими швидкостями прямого та зворотного процесів.

Наприклад, для утворення і розкладу води за законами дії мас можна записати:

для прямої реакції

$$v_1 = k_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]$$

для зворотної реакції

$$v_2 = k_2[\text{H}_2\text{O}]^2$$

Тоді при $\Delta G = 0$, $v_1 = v_2$, що дозволяє прирівняти між собою праві частини рівнянь:

$$k_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2] = k_2[\text{H}_2\text{O}]^2$$

і отримати вираз для константи рівноваги:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}$$

У рівнянні присутні рівноважні концентрації речовин, що приймають участь у реакції.

Константа хімічної рівноваги зв'язана зі значенням ізобарно-ізотермічного потенціалу за стандартних умов співвідношенням:

$$-\Delta G^0 = RT \ln K$$

Якщо відома зміна стандартної енергії Гіббса, то можна обчислити константу рівноваги:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad \text{або} \quad \lg K = -\frac{\Delta G^0}{2,303 \cdot RT}$$

і після цього рівноважні концентрації речовин та вихід продуктів реакції. З рівняння видно, що чим значніше зменшення енергії Гіббса у реакції, тобто чим більше від'ємне значення ΔG^0 , тим більшою є константа рівноваги. Величина константи рівноваги не залежить від концентрацій або парціальних тисків речовин та від каталізатора, але залежить від природи реагентів і від температури.

Вплив температури на константу хімічної рівноваги можна пояснити використовуючи наведене вище рівняння, у якому замість ΔG^0 підставити його значення з рівняння Гіббса ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S$):

$$-\Delta H^0 + T\Delta S^0 = RT \ln K$$

тоді

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Із останнього рівняння можна бачити, що в екзотермічних прямих реакція ($\Delta H^0 < 0$) підвищення температури призводить до зменшення константи рівноваги K .

У разі ендотермічних ($\Delta H^0 > 0$) — навпаки, збільшення температури викликає зростання K .

(3) За незмінних зовнішніх умов стан рівноваги зберігається необмежений час.

Якщо умови, за яких система знаходиться у стані рівноваги змінюються, то рівновага зміщується у такому напрямку, який послаблює цю зміну і сприяє відновленню первісних умов. Отже, система протидіє зовнішньому впливу відповідним зміщенням хімічної рівноваги (принцип Ле Шательє).

Розділ 3



МИМОВІЛЬНИЙ ПЕРЕБІГ РЕАКЦІЇ ОБМІНУ У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Такі реакції є надзвичайно поширеними, вони відбуваються за участю іонів і не супроводжуються зміною ступенів окиснення елементів. Реакції обміну у розчинах електролітів можна передати загальним рівнянням:

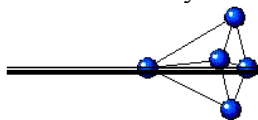


Іонні реакції є оборотними і кожній системі за даних умов відповідає певний стан рівноваги.

Зміщення хімічної рівноваги відбувається у напрямку утворення слабких або важкорозчинних електролітів чи газів.

Для розуміння змісту таких реакцій їх записують у іонній формі, де сильні електроліти наводять у вигляді іонів, а слабкі та важкорозчинні електроліти і гази — у вигляді молекул.

З позиції термодинаміки реакції обміну відбуваються мимовільно за умов зменшення енергії Гіббса системи ($\Delta G < 0$).



3.1. Реакції обміну, які відбуваються з утворенням слабких електролітів

Дуже часто таким слабким електролітом виступає вода або слабкі кислоти чи основи.

3.1.1. Реакції сильних кислот із сильними основами

У реакціях нейтралізації іонна рівновага зміщена у бік утворення дуже слабого електроліту води:



Обчислення зміни енергії Гіббса ΔG_{298}^0 для наведеної реакції на основі довідкових величин стандартних енергій Гіббса утворення речовин, які приймають участь в реакції $\Delta G_{f,298}^0$ для їх одномолекулярних концентрацій у розчині, мають вигляд:

$$\Delta G_{f,298}^0: \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$$

кДж/моль 0 - 131,40 - 262,13 - 157,42 - 262,13 - 131,40 - 237,24

$$\Delta G_{298}^0 = (\Delta G_{f,298}^0(\text{Na}^+) + \Delta G_{f,298}^0(\text{Cl}^-) + \Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})) -$$

$$-(\Delta G_{f,298}^0(\text{Cl}^-) + \Delta G_{f,298}^0(\text{Na}^+) + \Delta G_{f,298}^0(\text{OH}^-))$$

$$\Delta G_{298}^0 = (-262,13 - 131,40 - 237,24) -$$

$$-(-131,40 - 262,13 - 157,42) = -79,82 \text{ кДж}$$

Можна показати, що обчислена величина ΔG_{298}^0 відповідає реакції утворення води з її іонів:

$$\Delta G_{f,298}^0: \text{H}_{(p)}^+ + \text{OH}_{(p)}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(p)}$$

кДж/моль 0 - 157,42 - 237,24

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{f,298}^0(\text{OH}^-) =$$

$$= -237,24 + 157,42 = -79,82 \text{ кДж}$$

Отже, реакція нейтралізації між сильними кислотами і лугами перебігає мимовільно і аналогічно між собою, незалежно

від природи реагентів і описується одним іонним скороченим рівнянням утворення води.

Зміну ентальпії ΔH_{298}^0 , ентропії ΔS_{298}^0 та енергії Гіббса ΔG_{298}^0 реакцій можна обчислити також на підставі довідкових значень стандартних ентальпій утворення речовин та їх стандартних ентропій:

$$\Delta H_{f, 298}^0 : \begin{array}{l} \text{H}_{(p)}^+ + \text{OH}_{(p)}^- \square \text{H}_2\text{O}_{(p)} \\ \text{кДж/моль} \quad 0 \quad -230,19 \quad -285,83 \end{array}$$

$$S_{298}^0 : 0 \quad -10,86 \quad 70,08$$

Дж/к·моль

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f, 298}^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{f, 298}^0 (\text{OH}^-) =$$

$$= -285,83 - (-230,19) = -55,64 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 70,08 - (-10,86) = 80,94 \text{ Дж/К} = 0,08094 \text{ кДж/К}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -55,64 - 298 \cdot 0,08094 = -79,76 \text{ кДж}$$

Відомо, що чим більше енергії Гіббса виділяється (менше значення ΔG_{298}^0), тим глибше перебігає реакція. Це відображується зв'язком:

$$-\Delta G_{298}^0 = 2,303 RT \lg K$$

Для розглянутої групи реакцій константа рівноваги становить:

$$\lg K = -\frac{\Delta G_{298}^0}{RT \cdot 2,303} = \frac{79\,820}{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303} = 13,989 \approx 14$$

$$K = 10^{14}$$

Значення константи рівноваги за своєю величиною свідчить про практично повний мимовільний перебіг реакцій. Воно чисельно дорівнює оберненій величині іонного добутку води (K_B) за стандартних тиску:



$$K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

3.1.2. Реакції слабких кислот з сильними основами

Прикладом може слугувати реакція нейтралізації слабкої оцтової кислоти лугом:



скорочена іонна форма рівняння:



$$K = 1,74 \cdot 10^{-5} \xrightarrow[\text{у бік слабкішого електроліту}]{\text{Напрямок зміщення рівноваги}} 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Можна бачити, що тут слабкі електроліти є як серед вихідних речовин, так і серед продуктів. Рівновага таких реакцій зміщується у бік більш слабого електроліту — води.

Вираз для константи рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}$$

Помножимо чисельник і знаменник на одну й ту ж саму величину концентрації іонів гідрогену в розчині у стані рівноваги і отримаємо вираз для обчислення константи:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \\ &= \frac{K(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-16}} = 9,6 \cdot 10^{10} \end{aligned}$$

Величину константи рівноваги можна оцінити, якщо для реакції обчислити ΔG_{298}^0 :

$$\Delta G_{f,298}^0: \begin{array}{cccc} \text{CH}_3\text{COOH} + & \text{OH}^- & \rightleftharpoons & \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \\ -389,36 & -157,42 & - & -369,37 \quad -237,24 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= \left(\Delta G_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) \right) - \\ &\quad - \left(\Delta G_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{COOH}) + \Delta G_{f,298}^0(\text{OH}^-) \right) = \\ &= (-369,37 - 237,24) - (-389,36 - 157,42) = -59,83 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Оскільки

$$-\Delta G_{298}^0 = 2,303 RT \lg K$$

то

$$\lg K = \frac{-\Delta G_{298}^0}{2,303 \cdot RT} = \frac{59,83 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 10,49$$

Тоді К буде дорівнювати:

$$K = 3,1 \cdot 10^{10}$$

Знаходження К можна також виконати з використанням рівняння Гіббса на підставі попередньо визначених змін ентальпії, ентропії та енергії Гіббса:



$$\Delta H_{f, 298}^0 : -484,09 \quad -230,19 \quad -485,64 \quad -285,83$$

кДж/моль

$$\Delta S_{298}^0 : 159,83 \quad -10,86 \quad 87,58 \quad 70,08$$

кДж/К·моль

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (\Delta H_{f, 298}^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \Delta H_{f, 298}^0(\text{H}_2\text{O})) - \\ &\quad - (\Delta H_{f, 298}^0(\text{CH}_3\text{COOH}) + \Delta H_{f, 298}^0(\text{OH}^-)) = \\ &= (-485,64 - 285,83) - (-484,09 - 230,19) = -57,19 \text{ кДж} \\ \Delta S_{298}^0 &= (S_{298}^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})) - \\ &\quad - (S_{298}^0(\text{CH}_3\text{COOH}) + S_{298}^0(\text{OH}^-)) = \\ &= (87,58 + 70,08) - (159,83 - 10,86) = 8,69 \text{ Дж/К} = 8,69 \text{ Дж/К} \\ \Delta G_{298}^0 &= \Delta H - T\Delta S = -57,19 - 298 \cdot 0,00869 = -59,78 \text{ кДж} \\ -\Delta G_{298}^0 &= 2,303RT \cdot \lg K; \lg K = \frac{59780}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 10,477 \end{aligned}$$

$$K = 3 \cdot 10^{10}$$

Таким чином, перебіг реакції слабких кислот з сильними основами супроводжується зменшенням енергії Гіббса системи і тому вони є термодинамічно можливими. Про практично повний їх перебіг свідчить дуже велике значення констант рівноваги. Разом з цим, величини констант рівноваги тут на декілька порядків менші за константу рівноваги у реакціях сильних кислот і основ, що зумовлено використанням у реакції слабкої кислоти.

3.1.3. Реакції слабких основ з сильними кислотами

Розглянемо реакцію нейтралізації водного розчину аміаку соляною кислотою:



$$K = 1,76 \cdot 10^{-5} \xrightarrow[\text{убік слабкішого електроліту}]{\text{Напрямок зміщення рівноваги}} 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Взаємодія такого типу є подібною до попередньої реакції нейтралізації слабких кислот сильними основами. Вона мимовільно відбувається у напрямку утворення найслабкішого у даній системі електроліту — води. Враховуючи близькість констант дисоціації водного аміаку і оцтової кислоти, константа рівноваги тут майже така ж сама і є дуже великою.

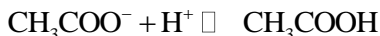
3.1.4. Реакції витиснення слабких кислот з їх солей сильними кислотами

Глибина мимовільного перебігу реакцій утворення слабких кислот у реакціях обміну і величини їх констант рівноваги визначаються силою кислоти: чим слабкіша утворена кислота, тим більшими є ці чинники. Розглянемо приклади реакцій.

Під час дії сильної соляної кислоти на сіль слабкої оцтової кислоти остання виділяється у розчині з високим виходом:



скорочена іонна форма рівняння:



константа рівноваги цієї реакції обміну має вигляд:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$$

Вона є оберненою відносно до виразу константи дисоціації оцтової кислоти з відомим її значенням:



$$K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Тоді константа рівноваги реакції іонного обміну, що розглядається, буде дорівнювати:

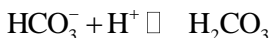
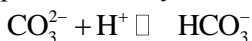
$$K = \frac{1}{K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^4$$

Величина константи рівноваги реакції обміну свідчить про значну глибину її перебігу.

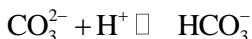
Витиснення багатоосновних слабких кислот з їх солей відбувається ступінчасто через проміжне утворення кислих солей, наприклад:



скорочена іонна форма рівнянь за ступенями має вигляд:



Такі реакції відбуваються мимовільно і належать до екзотермічних процесів ($\Delta H_{298}^0 < 0$), які перебігають зі зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G_{298}^0 < 0$). Розглянемо перший ступінь реакції обміну:



$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{f,298}^0(\text{HCO}_3^-) - \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_3^{2-}) = \\ &= -691,10 - (-676,30) = -14,6 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= \Delta G_{f,298}^0(\text{HCO}_3^-) - \Delta G_{f,298}^0(\text{CO}_3^{2-}) = \\ &= -587,10 - (-528,10) = -59,0 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Про глибокий перебіг реакції (до стану рівноваги) свідчить велике значення константи рівноваги:

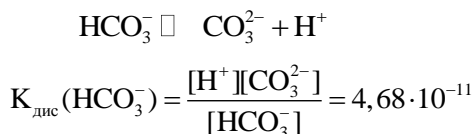
$$-\Delta G_{298}^0 = 2,303RT \lg K;$$

$$\lg K = \frac{59000}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 10,34; \quad K = 2,2 \cdot 10^{10}$$

На підставі скороченого іонного рівняння першого ступеня реакції обміну запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}$$

Можна бачити, що наведене співвідношення є оберненим записом для другої стадії дисоціації слабкої карбонатної кислоти:



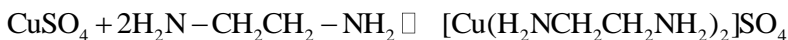
Отже, константа рівноваги першого ступеня розглянутої реакції обміну дорівнює:

$$K = \frac{1}{K_{\text{дис}}(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1}{4,68 \cdot 10^{-11}} = 2,14 \cdot 10^{10}$$

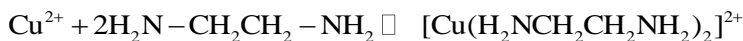
Ця величина добре співпадає з константою рівноваги реакції, обчисленою вище за термодинамічними характеристиками речовин.

3.1.5. Реакції обміну, які перебігають за участю комплексних сполук

Реакції утворення комплексних сполук можна розглядати як процеси зв'язування катіонів металів лігандами з утворенням комплексів, які належать до слабких електролітів, наприклад:



скорочена іонна форми рівнянь комплексоутворення:



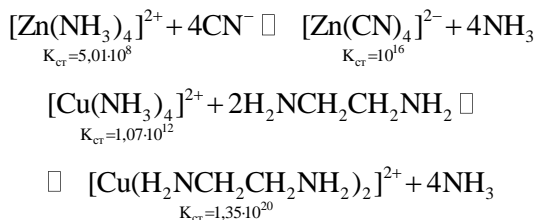
Загальні константи, утворення комплексів — константи стійкості $K_{\text{ст}}$ відображають глибину перебігу процесів утворення сполук. Вони записуються за законом дії мас, і їх значення наведені у довідниках, наприклад:

$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1,07 \cdot 10^{12}$$

$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5,01 \cdot 10^8$$

$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^2} = 1,35 \cdot 10^{20}$$

Реакції обміну можуть перебігати також за участю комплексних сполук, коли вони призводять до утворення більш міцних комплексів ,які характеризуються більшими значеннями констант стійкості, наприклад:



Напрямок зміщення рівноваги
 $\xrightarrow{\text{у бік стійкішого комплексу}}$

Константи рівноваги наведених реакцій обміну лігандів становлять:

$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}][\text{CN}^-]^4} \quad \text{і}$$

$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^2}$$

Помножимо чисельник і знаменник виразів на концентрацію катіонів відповідних металів у стані рівноваги і обчислимо величини констант рівноваги реакцій обміну:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}[\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{CN}^-]^4} \cdot \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}^{2+}} = \\ &= \frac{K_{\text{ст}} \left([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \right)}{K_{\text{ст}} \left([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \right)} = \frac{1 \cdot 10^{16}}{5 \cdot 10^8} = 2 \cdot 10^7 \\ K &= \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}[\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^2} \cdot \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \end{aligned}$$

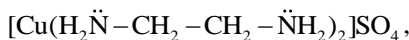
$$= \frac{K_{\text{ст}} \left([\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \right]^{2+} [\text{NH}_3]^4}{K_{\text{ст}} \left([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \right]^{2+}} \cdot \frac{1,35 \cdot 10^{20}}{1,07 \cdot 10^{12}} = 1,26 \cdot 10^8$$

Великі значення констант рівноваги свідчать про значну глибину перебігу реакцій обміну і про можливість їх застосування для препаративного добування відповідних ціанідного і етилендіамінового компонентів.

Відповідно до координаційної теорії А. Вернера комплексна сполука складається з комплексоутворювача — центрального іона або атома, навколо якого координуються ліганди (або аденди), якими можуть виступати негативні іони (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NCS^- , NO_2^- ті інші) або полярні молекули (наприклад, вода, спирти, аміак, аміни тощо). Комплексоутворювач разом з лігандами складає внутрішню координаційну сферу комплексної сполуки, яку при написанні відокремлюють квадратними дужками. Її заряд дорівнює алгебричній сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів. Існують катіонні, аніонні та нейтральні комплекси. До внутрішньої сфери у комплексній сполуці примикають протилежно заряджені іони зовнішньої сфери (в нейтральних комплексних сполуках зовнішня сфера відсутня).

Координаційне число визначається кількістю координаційних місць у просторі, яке надається комплексоутворювачем для приєднання лігандів. У загальному одна частина ліганду може займати одне чи більше координаційних місць комплексоутворювача.

Тому за своєю координаційною ємністю (дентатністю) ліганди бувають моно- і полідентатними. У разі монодентатних лігандів координаційне число дорівнює числу лігандів у внутрішній координаційній сфері, наприклад: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 : \text{NH}_3$ — монодентатний ліганд, координаційне число К. ч. = 4. У разі ж полідентатних лігандів координаційне число дорівнює добутку числа лігандів на їх дентатність, наприклад:



етилендіамін $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ бідентатний ліганд, К. ч. = 4.

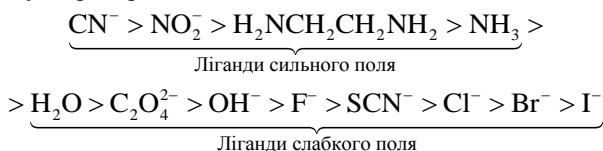
Розбір комплексних сполук за їх складом можна подати так:

$^{+3}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$\text{Na}_3^{+3}[\text{CoF}_6]$	$^{+2}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
Хлорид гексаамінкобальту	Гексафторокобальтат (III) натрію. Co^{3+} –	Дихлородіамінплатина (II), Pt^{2+} –

(III) Co^{3+} – комплексоутворювач $:\text{NH}_3$ – монодентатний ліганд. Координаційне число 6, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – внутрішня координаційна сфера. Комплекс катіонний, Cl^- – іон зовнішньої сфери	комплексоутворювач, F^- – монодентатний ліганд. Координаційне число 6. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – внутрішня координаційна сфера. Комплекс аніонний Na^+ – іон зовнішньої сфери	комплексоутворювач, Cl^- та NH_3 – монодентатні ліганди. Координаційне число 4. Комплекс нейтральний. Зовнішня сфера відсутня
---	--	--

За методом валентних зв'язків (ВЗ) припускається, що між комплексоутворювачем і лігандом утворюється донорно-акцептний ковалентний зв'язок за участю неподільних пар електронів лігандів і вільних s-, p-, d-орбіталей комплексоутворювача, які зазнають різних типів гібридизації.

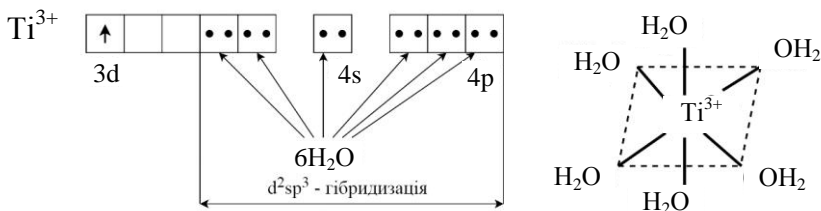
Комплексоутворювач повинен мати необхідне число вільних орбіталей, а ліганди — донорну функцію, яка у послідовності зростання сили їх поля утворює ряд:



Комплекси з координаційним числом 6. При їх утворенні розрізняють гібридизацію орбіталей комплексоутворювача двох типів:

- $(n-1)d^2nsnp^3$ (скорочено d^2sp^3) — використовуються внутрішні $(n-1)d$ — орбіталі комплексоутворювача (внутрішні орбітальні комплекси);
- $nsnp^3nd^2$ (скорочено sp^3d^2) — використовуються nd -орбіталі зовнішнього енергетичного рівня (зовнішньоорбітальні комплекси).

Прикладом внутрішньоорбітального комплексу, при утворенні якого відбувається d^2sp^3 — гібридизація орбіталей комплексоутворювача, може слугувати октаедричний аквакомплекс титану (III) — $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексаакватитану (III):



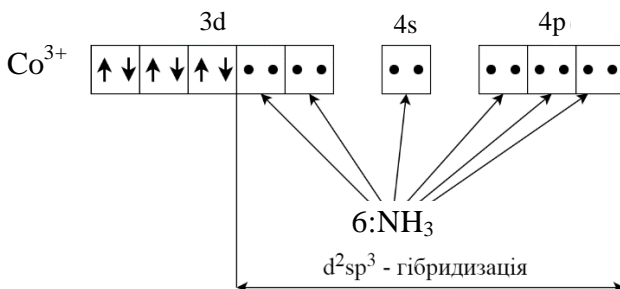
Комплекс має неспарений електрон ($n = 1$) тому є парамагнітним з величиною магнітного моменту (в магнетонах Бора):

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3} = 1,73 \text{ м.Б.}$$

Гібридизація за участю $(n - 1)$ d-орбіталей комплексоутворювача з утворенням внутрішньоорбітальних комплексів можлива також і тоді, коли $(n - 1)$ d-орбіталі містять неспарені електрони.

Якщо ліганди сильно взаємодіють з центральним іоном (ліганди сильного поля), то неспарені електрони можуть спарюватися і звільняти необхідне число $(n - 1)$ d-орбіталей для d^2sp^3 -гібридизації.

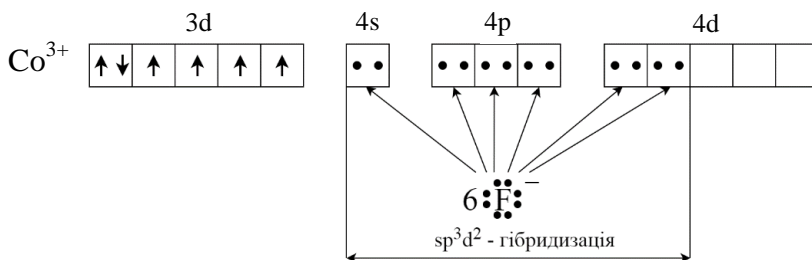
Енергетичні витрати тут перекриваються енергією, яка виділяється при утворенні донорно-акцепторних зв'язків з лігандами. Наприклад, за цим механізмом утворюються зв'язки у таких відомих діамагнітних комплексах як гексацианоферат (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]^{+2}$ («жовта кров'яна сіль» — реагент на іони феруму (III)) та хлорид гексаамінокобальту (III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3^{+3}$:



Навпаки, у разі лігандів слабого поля спарювання $(n - 1)$ d-електронів не відбувається і ці орбіталі участі в утворенні координаційних зв'язків не беруть.

Замість них в октаедричних комплексах (К. ч. = 6) центральний іон використовує свої вільні nd -орбіталі зовнішнього рівня і реалізується

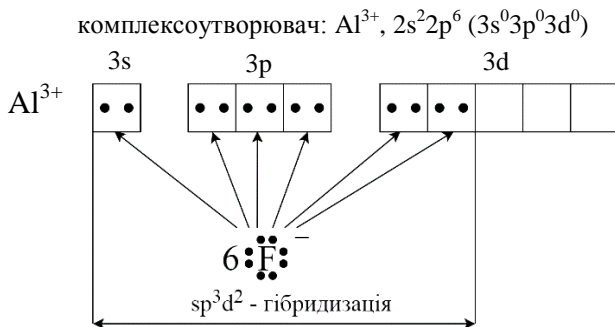
sp^3d^2 -гібридизація у зовнішньо орбітальних комплексах, наприклад у $K_3[CoF_6]^{+3}$



Комплекс є парамагнітним $n = 4$, високоспіновим:

$$\mu_B = \sqrt{4(4+2)} = 4,9 \text{ м.Б.}$$

Гібридизація типу sp^3d^2 зустрічається в октаедричних комплексах p -елементів, прикладами яких можуть бути комплексні сполуки алюмінію (III), наприклад $Na_3[AlF_6]$ — гексафтороалюмінат натрію та $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ — хлорид гексаакваалюмінію (III):

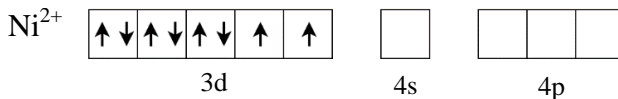


Комплекси з координаційним числом 4. При їх утворенні орбіталі комплексоутворювача здатні зазнавати гібридизації таких видів:

- $(n - 1)dns p^2$ (скорочено dsp^2). Такі комплекси мають квадратно-плоскощину структуру;
- $nsnp^3$ (скорочено sp^3). Структура комплексів тетраедрична.

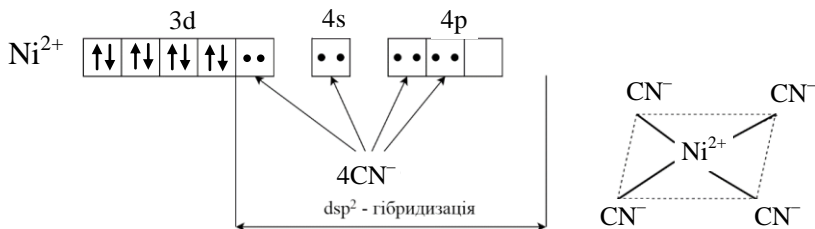
Прикладом першого типу гібридизації є ціанідний комплекс нікелю — $Na_2[Ni(CN)_4]$, що містить комплексний іон $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Електронна конфігурація комплексоутворювача відповідає формулі $Ni^{2+} 3d^8(4s^0 4p^0)$ і схемі:



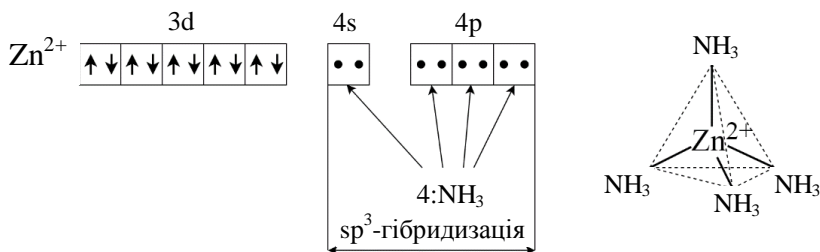
Іон CN^- , який належить до лігандів сильного поля, викликає спарювання електронів на 3d-підрівні зі звільненням необхідної для dsp^2 -гібридизації однієї d-орбіталі.

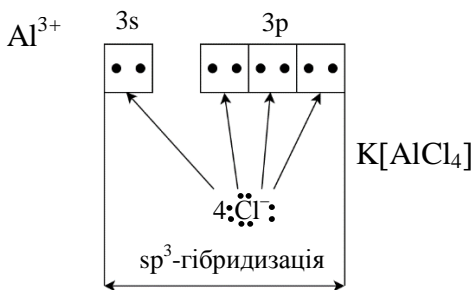
Тому схему утворення зв'язків можна подати так:



Комплекс має квадратно-плосцину структуру, діамагнітний (відсутні неспарені електрони).

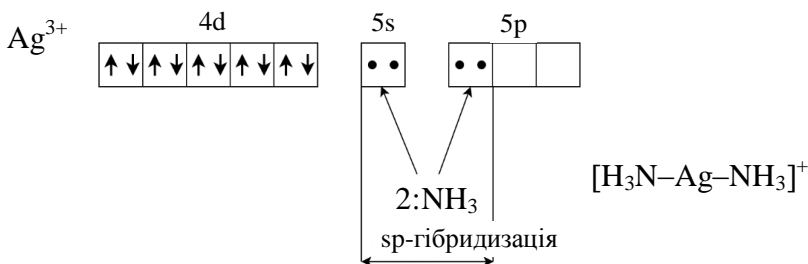
Природно, що коли $(n - 1)$ d-орбіталі центрального іона заповнені електронами або у разі лігандів слабого поля, які не в змозі викликати спарювання неподільних $(n - 1)$ d-електронів, то для комплексів з координаційним числом 4 характерна sp^3 -гібридизація та тетраедрична структура, наприклад, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ тощо. В останньому випадку утворення зв'язків у комплексі можна пояснити схемою:





Комплекси з координаційним числом 2. Для них характерна sp -гібридизація орбіталей комплексоутворювача і лінійна структура, наприклад:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — хлорид діамінаргентуму (I)



Комплекс є діамагнітним.

Недоліком методу валентних зв'язків є те, що він не пояснює природу електронних спектрів поглинання комплексів та їх колір.

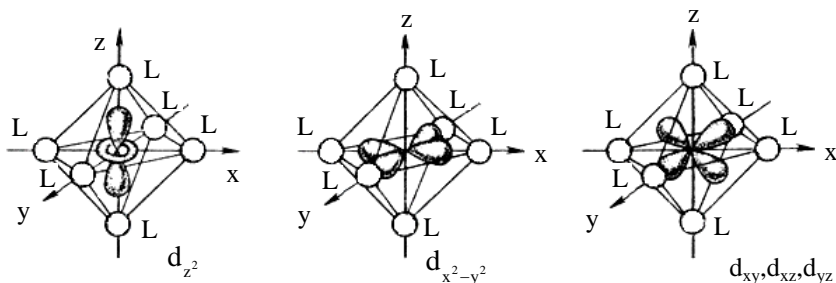
За теорією кристалічного поля утворення зв'язків у комплексах зумовлено тільки електростатичною взаємодією позитивно зарядженого центрального іона з лігандами, які розглядаються як безструктурні точкові негативні заряди (наприклад, іон F^- в $[\text{CoF}_6]^{3-}$), або як диполі, повернуті до комплексоутворювача своїм негативним кінцем. Отже, зв'язки вважають чисто іонними.

На відміну від класичних електростатичних уявлень розглядається вплив поля лігандів на енергетичний стан електронів комплексоутворювача.

Між електронними d -орбітальми центрального іона і негативно зарядженими лігандами діють сили відштовхування, які призводять до зростання енергії орбіталей, а розподіл електронів на них визначається положенням квантової механіки.

Розглянемо застосування цих уявлень до комплексних сполук d-елементів, для яких теорія кристалічного поля набула найбільшого поширення. У вільному іоні комплексоутворювача всі п'ять d-орбіталей енергетично рівноцінні. В комплексах, залежно від їх структури, вплив електростатичного поля лігандів на енергетичний стан окремих d-орбіталей буде різним. Внаслідок цього відбувається розщеплення орбіталей d-підрівня за енергіями.

Проаналізуємо дію поля лігандів на різні d-орбіталі комплексоутворювача при октаедричному розташуванні лігандів. Для цього впишемо в систему координат різні орбіталі d-підрівня:

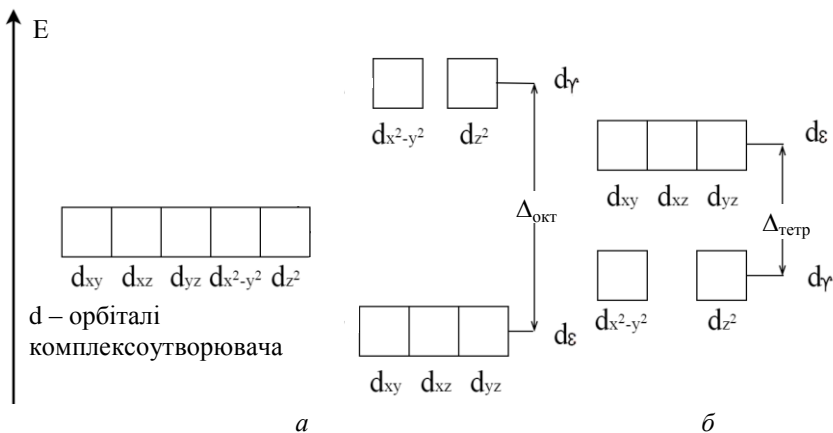


Орбіталі комплексоутворювача d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ розташовані близько до лігандів, і вони зазнають більш сильного впливу поля лігандів, ніж d_{xy} -, d_{xz} - і d_{yz} -орбіталі, які спрямовані по бісектрисах між лігандами.

Це зумовлює розщеплення d-орбіталей комплексоутворювача.

Навпаки, у тетраедричних комплексах взаємне розташування d-орбіталей центрального іона і лігандів таке, що більшого відштовхуючого впливу поля лігандів зазнають d_{xy} -, d_{xz} - і d_{yz} -орбіталі, які більш близькі до лігандів, і меншого — $d_{x^2-y^2}$ - та d_{z^2} -орбіталі, які знаходяться на більшій відстані від них.

Схематично розщеплення орбіталей d-підрівня комплексоутворювача під впливом октаедричного (а) і тетраедричного (б) полів лігандів з утворенням d_e - і d_t -орбіталей можна подати так

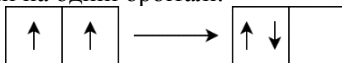


Різницю між енергіями d_ϵ - і d_γ -орбіталей називають енергією (параметром) розщеплення (Δ , кДж/моль).

Вона залежить від структури комплексу (для октаедричних більша за тетраедричні при однакових лігандах), природи лігандів (при однакових комплексоутворювачах зростає при збільшенні сили поля лігандів) та комплексоутворювача (Δ збільшується при зростанні заряду центрального іона і зменшенні його розміру).

Заповнення електронами d-орбіталей комплексоутворювача, що перебуває у полі лігандів, залежить від співвідношення між величинами енергії розщеплення Δ і енергії взаємного міжелектронного відштовхування (енергії спарювання електронів).

Під енергією спарювання розуміють енергію, яку необхідно витратити ззовні на процес переходу двох електронів, які розташовані на окремих орбіталах та мають однакову енергію і паралельні спіни, у стан із протилежними спінами на одній орбіталі:



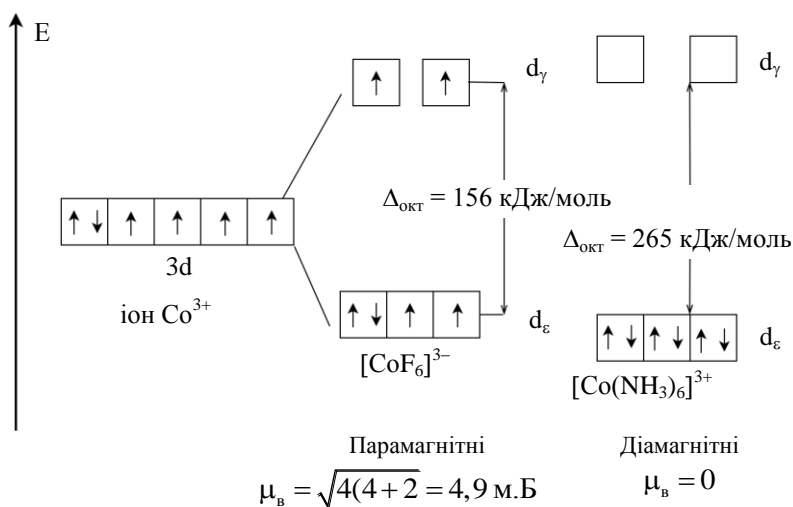
Якщо електростатичне поле лігандів є слабким (ліганди слабого поля), то енергія розщеплення Δ набуває відносно невеликих значень.

У цих випадках енергія міжелектронного взаємного відштовхування є більшою від величин Δ , тому енергетично вигіднішим стає послідовне заповнення електронами п'яти розщеплених d-орбіталей спочатку по одному, а після цього по другому електрону (за правилом Хунда, подібно до їх положення на d-орбіталах вільного центрального іона).

Навпаки, якщо поле лігандів сильно впливає на комплексоутворювач (ліганди сильного поля), то енергія розщеплення Δ набуває великих значень, які перевищують енергію спарювання електронів.

У цьому випадку енергетично доцільним стає початкове повне заповнення електронами орбіталей з меншою енергією, а після цього — орбіталей з більшою.

Наприклад, для двох октаедричних комплексів іона Co^{3+} з лігандами слабкого (F^-) та сильного (NH_3) поля електронний розподіл має вигляд:



Енергія спарювання електронів на одній і тій же самій d-орбіталі іона Co^{3+} становить 251 Дж/моль.

Теорія кристалічного поля пояснює оптичні властивості комплексних сполук.

Згідно з нею колір комплексів зумовлений поглинанням ними певних квантів поліхроматичного видимого світла, які необхідні для переходу електронів в октаедричних комплексах (координаційне число 6) з d_e - на d_γ -підрівень, а в тетраедричних (координаційне число 4) — з d_γ - на d_e -підрівень. Енергія поглинутого кванту світла дорівнює енергії розщеплення:

$$h\nu = \Delta$$

де h — стала Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν — частота коливань (с^{-1}).

Потік квантів вихідного безбарвного світла збіднюється на поглинуті і за рахунок цього створюється колір речовини, який ми спостерігаємо. Оскільки частота коливань кванту електромагнітного випромінювання (ν) пов'язана з довжиною його хвилі (λ) то:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{і} \quad \frac{hc}{\lambda} = \Delta,$$

де c — швидкість світла у вакуумі ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Якщо з експериментальних спектрів поглинання взяти довжину хвилі λ , що відповідає максимуму поглинання комплексу, то можна обчислити величину енергії розщеплення із співвідношення, яке для 1 моль речовини дорівнює

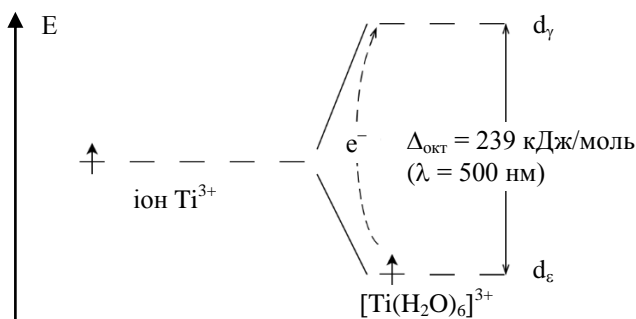
$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} \cdot N_A,$$

де N_A — число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль).

Наприклад, енергія розщеплення для комплексного іона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ з одним d-електроном і максимумом поглинання 500 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) становить:

$$\Delta = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{500 \cdot 10^{-9}} = 239 \text{ кДж/моль}$$

Поглинання кванту світла із зазначеною енергією (239 кДж/моль) і довжиною хвилі (500 нм) визначає спостережний колір аквакомплексу титану (III):



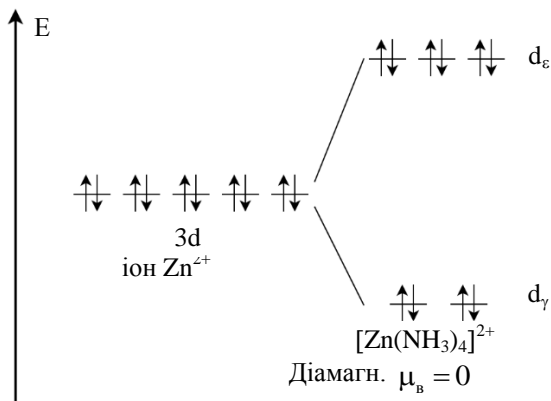
Заміна одних лігандів на інші впливає на величину енергії розщеплення Δ і тим самим на поглинання відповідних квантів світла та колір комплексної сполуки.

Вимірювання спектрів та обчислення енергії розщеплення дозволили розташувати ліганди у послідовності зростання сили їх поля. З

своїм походженням його називають спектрохімічним рядом лігандів (наведений раніше).

Якщо комплексоутворювач не має d-електронів (конфігурація d^0) або якщо усі його d-орбіталі повністю заповнені (конфігурація d^{10}), то електронного переходу між розщепленими d-орбіталами не відбувається. Такі комплекси світла не поглинають і є безбарвними (якщо не поглинають квантів світла самі ліганди), наприклад тетраедричний аміачний

комплекс цинку (II):



Співвідношення між кольорами світлових хвиль, що поглинаються і які спостерігаються як забарвлення речовини, вказані в табл. 3.1, 3.2.

Таблиця 3.1

Взаємозв'язок між довжинами хвиль (і кольорами) квантів світла, які поглинаються, і які спостерігаються візуально

Довжина хвилі кванту світла (λ_{max} , нм), що поглинається комплексом та її колір	Колір комплексу, що спостерігається візуально
400–435, фіолетовий	жовто-зелений
435–480, синій	жовтий
480–490, зелено-синій	оранжевий
490–500, синьо-зелений	червоний
500–560, зелений	пурпурний

Закінчення табл. 3.1

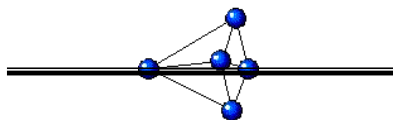
Довжина хвилі кванту світла (λ_{max} , нм), що поглинається комплексом та її колір	Колір комплексу, що спостерігається візуально
560–580, жовто-зелений 580–595, жовтий 595–605, оранжевий 605–730, червоний 730–760, пурпурний	фіолетовий синій зелено-синій синьо-зелений зелений

Таблиця 3.2

Колір аквакомплексів типу $[M(H_2O)_6]^{n+}$ деяких d-елементів

Загальне число d-електронів в іоні металу	Іон металу	Колір аквакомплексу
0	Sc ³⁺	безбарвний
1	Ti ³⁺	фіолетовий
2	V ³⁺	зелений
3	Cr ³⁺	фіолетовий
4	Cr ²⁺	блакитний
5	Mn ²⁺	блідо-рожевий
6	Fe ²⁺	зелений
7	Co ²⁺	рожевий
8	Ni ²⁺	зелений
9	Cu ²⁺	блакитний
10	Cu ⁺ , Zn ²⁺ , Ga ³⁺	безбарвний

3.2. Реакції обміну, які відбуваються з утворенням важкорозчинних електролітів



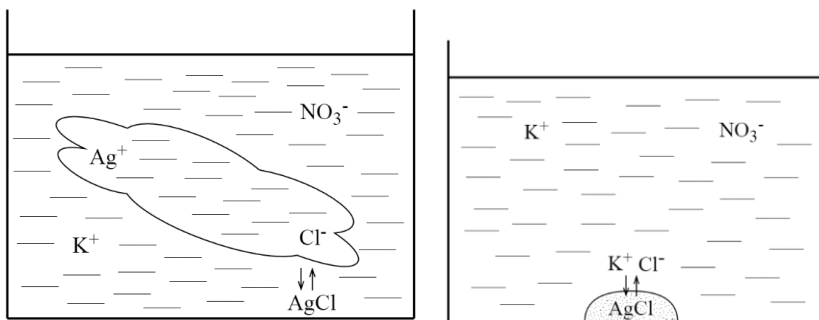
Перебіг таких реакцій полягає у зв'язуванні між собою іонів вихідних електролітів з утворенням важкорозчинних електролітів, які виділяються в осад, наприклад:



скорочена іонна форма рівнянь:



Зміст реакцій можна передати так:

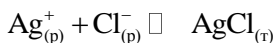


Константа рівноваги обмінної реакції дорівнює оберненому значенню добутку розчинності важкорозчинного електроліту:

$$K = \frac{1}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{1}{ДР_{AgCl}} = \frac{1}{1,56 \cdot 10^{-10}} = 6,41 \cdot 10^9$$

Дуже велике її значення свідчить про практично повне зміщення рівноваги у бік важкорозчинного продукту AgCl. Реакція перебігає мимовільно до стану рівноваги, який визначається добутком розчинності солі.

У таких реакціях зменшується ентропія системи ($\Delta S_{298}^0 < 0$). Їх рушійною силою виступає ентальпійний фактор, тому вони є екзотермічними ($\Delta H_{298}^0 < 0$). Це можна довести термодинамічними обчисленнями



Визначення:

- стандартної теплоти реакції:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{f,298}^0(AgCl) - (\Delta H_{f,298}^0(Ag^+) + \Delta H_{f,298}^0(Cl^-)) = \\ &= -127,10 - (105,58 - 167,20) = -65,48 \text{ кДж} \end{aligned}$$

- зміни ентропії:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= S_{298}^0(AgCl) - (S_{298}^0(Ag^+) + S_{298}^0(Cl^-)) = \\ &= 96,11 - (72,80 - 56,54) = -32,99 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} \end{aligned}$$

- зміни енергії Гіббса:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -65,48 - 298(-32,99 \cdot 10^{-3}) = -55,65 \text{ кДж}$$

або

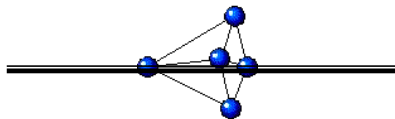
$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^0 &= \Delta G_{f, 298}^0(\text{AgCl}) - (\Delta G_{f, 298}^0(\text{Ag}^+) + \Delta G_{f, 298}^0(\text{Cl}^-)) = \\ &= -109,80 - (77,12 - 131,40) = -55,52 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Обчислення константи рівноваги з термодинамічних величин:

$$\begin{aligned}-\Delta G_{298}^0 &= 2,303 RT \lg K ; \\ \lg K &= -\frac{\Delta G_{298}^0}{2,303 RT} = \frac{2,303}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 9,75 \\ K &= 5,62 \cdot 10^9\end{aligned}$$

Отримане значення константи рівноваги близьке до величини, визначеної вище через добуток розчинності солі AgCl, і вказує на практично повне перетворення вихідних речовин на продукти реакції.

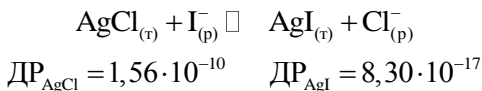
3.3. Реакції обміну за участю важкорозчинного електроліту у напрямку утворення менш розчинного



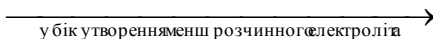
У таких реакціях важкорозчинні електроліти присутні як серед вихідних речовин, так і серед продуктів, наприклад:



скорочена іонна форма рівняння:



Напрямок зміщення рівноваги



Вираз для константи рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{I}^-]},$$

де $[\text{Cl}^-]$ і $[\text{I}^-]$ — рівноважні концентрації іонів у розчині.

Якщо помножити чисельник і знаменник наведеного виразу для константи рівноваги на рівноважну концентрацію іонів аргентуму у розчині, то отримаємо співвідношення добуток розчинності важкорозчинних солей металу:

$$K = \frac{[Cl^-][Ag^+]}{[I^-][Ag^+]}; \quad K = \frac{DP_{AgCl}}{DP_{AgI}} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{8,30 \cdot 10^{-17}} = 1,88 \cdot 10^6$$

Величина константи рівноваги вказує на можливість майже повного перетворення AgCl на AgI під дією розчину KI.

Оскільки у таких реакціях розчинність кінцевої солі менша за вихідну, то можна припустити, що їх перебіг буде супроводжуватися зменшенням ентропії, а рушійною силою буде виступати ентальпійний фактор. Дійсно, наведені нижче обчислення підтверджують це припущення:



$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (\Delta H_{f,298}^0(Cl^-) + \Delta H_{f,298}^0(AgI)) - (\Delta H_{f,298}^0(I^-) + \Delta H_{f,298}^0(AgCl)) = \\ &= (-167,20 - 61,9) - (-55,9 - 127,1) = -46,10 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= (S_{298}^0(Cl^-) + S_{298}^0(AgI)) - (S_{298}^0(I^-) + S_{298}^0(AgCl)) = \\ &= (56,54 + 115,50) - (109,40 + 96,11) = -33,47 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

Зміну енергії Гіббса у реакції можна обчислити як за рівнянням Гіббса, так і через енергії Гіббса утворення речовин, які беруть участь у реакції:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -46,1 - 298(-33,47 \cdot 10^{-3}) = -36,13 \text{ кДж}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= (\Delta G_{f,298}^0(Cl^-) + \Delta G_{f,298}^0(AgI)) - (\Delta G_{f,298}^0(I^-) + \Delta G_{f,298}^0(AgCl)) = \\ &= (-131,40 - 66,40) - (-51,70 - 109,80) = -36,30 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Константа рівноваги обчислена на підставі термодинамічних характеристик, відповідає визначеній вище величині і становить:

$$-\Delta G_{298}^0 = 2,303 RT \lg K; \quad \lg K = 6,33; \quad K = 2,14 \cdot 10^6$$

Подібно можна довести термодинамічну можливість глибокого перетворення важкорозчинного сульфату кальцію на менш розчинений карбонат кальцію у реакції:



скорочена іонна форма рівняння:



$$DP_{CaSO_4} = 2,5 \cdot 10^{-5} \quad DP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

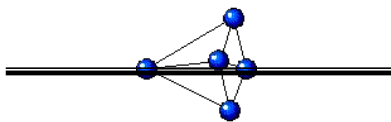
Константа рівноваги становить:

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Як і у попередньому прикладі домножимо чисельник і знаменник на концентрацію спільного катіона Ca^{2+} у розчині у стані рівноваги і обчислимо величину константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}]} = \frac{D_{\text{CaSO}_4}}{D_{\text{CaSO}_3}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-9}} = 5,2 \cdot 10^3$$

3.4. Реакції обміну за участю важкорозчинного електроліту у напрямку утворення слабого електроліту



У таких реакціях серед вихідних речовин присутній важкорозчинний електроліт, а серед продуктів — слабкий, наприклад:

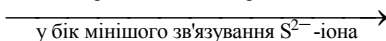


скорочена іонна форма рівняння:



$$D_{\text{FeS}} = 5 \cdot 10^{-18} \quad K_{\text{H}_2\text{S}} = K_1 K_2 = 8,7 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14} = 8,7 \cdot 10^{-22}$$

Напрямок зміщення рівноваги



Про мимовільний перебіг реакції свідчить зменшення енергії Гіббса при переході від вихідних речовин до продуктів $\Delta G_{298}^0 < 0$:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= (\Delta G_{f,298}^0(\text{Fe}^{2+}) + \Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S})) - (\Delta G_{f,298}^0(\text{FeS})) = \\ &= (-78,96 - 27,9) - (-100,8) = -6,06 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Для оцінки глибини перебігу реакції до стану рівноваги визначимо значення константи рівноваги, вираз для якої має вигляд:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

Помножимо чисельник і знаменник на рівноважну концентрацію сульфід-іонів $[\text{S}^{2-}]$ у розчині:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}$$

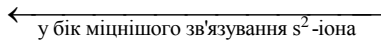
$$K = \frac{DP_{\text{FeS}}}{K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{5,3 \cdot 10^{-18}}{8,7 \cdot 10^{-22}} = 5,75 \cdot 10^3$$

Навпаки, якщо замість FeS узяти в реакцію з соляною кислотою дуже важкорозчинний CuS, то реакція в прямому напрямку відбуватися не буде, вона може перебігати мимовільно у зворотному напрямку:



$$DP_{\text{CuS}} = 6,3 \cdot 10^{-36} \qquad K = 8,7 \cdot 10^{-22}$$

Напрямок зміщення рівноваги

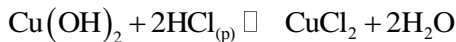


$$K = \frac{DP_{\text{CuS}}}{K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{6,3 \cdot 10^{-36}}{8,7 \cdot 10^{-22}} = 7,24 \cdot 10^{-15}$$

Константа рівноваги має від'ємний степінь, що свідчить про практичну неможливість перебігу реакції у прямому напрямку.

Тому для добування H_2S зазвичай застосовують FeS, а також інші реакції сульфідів металів, для яких $DP_{\text{CuS}} > K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{S})$, але CuS для цього використовувати не можна.

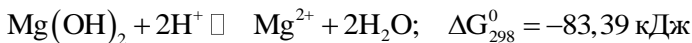
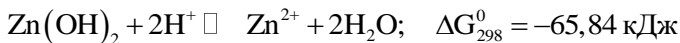
Подібно для реакції сульфиду феруму з соляною кислотою обгрунтовується глибокий мимовільний перебіг реакцій обміну з сильними кислотами багатьох важкорозчинних гідроксидів металів, які здатні легко розчинятися у розчинах кислот, наприклад:



скорочена іонна форма рівняння:

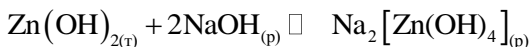


$$\Delta G_{298}^0 = (\Delta G_{f,298}^0(\text{Cu}^{2+}) + 2\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})) - \Delta G_{f,298}^0(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \\ = (65,61 - 2 \cdot 237,24) - (-359,4) = -49,47 \text{ кДж}$$



Величина ΔG_{298}^0 для зазначених реакцій закономірно зменшується у послідовності зниження добуток розчинності вихідних важкорозчинних гідроксидів. Відповідно, у такій самій послідовності зменшуються значення констант рівноваги реакцій обміну.

Утворенням комплексів, як електролітів, пояснюються численні випадки розчинення важкорозчинних електролітів, наприклад:



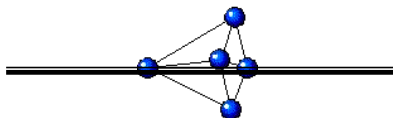
скорочена іонна форма рівняння:



$$D_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 4,9 \cdot 10^{-12} \quad K_{\text{нест}} = 2 \cdot 10^{-18}$$



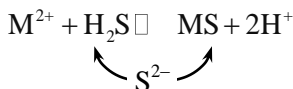
3.5. Реакції обміну за участю слабого електроліту у напрямку утворення важкорозчинного



Прикладами можуть слугувати реакції сірководню з розчинами солей металів при добуванні сульфідів. Такі реакції у загальному вигляді можна подати рівнянням:



скорочена іонна форма рівняння:



Рівновага зміщується у той бік, де відбувається більш міцне зв'язування S^{2-} -іона.

У прямую напрямку взаємодія перебігає, коли

$$DP_{MS} < K_{\text{дис}}(H_2S)$$

За таких умов $\Delta G_{298}^0 < 0$, а константа рівноваги набуває великих значень.

Наприклад, сірководень практично кількісно осаджує іони купруму (II) у вигляді сульфідів:



скорочена іонна форма рівняння:



$$K_{\text{дис}}(H_2S) = 8,7 \cdot 10^{-22} \gg DP_{CuS} = 6,3 \cdot 10^{-36}$$

Такі реакції обміну супроводжуються виділенням вільної енергії системи ($\Delta G_{298}^0 < 0$) і перебігають мимовільно. Так, обчислення зміни стандартної енергії Гіббса для наведеної реакції дає такі результати:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= (\Delta G_{f,298}^0(CuS)) - (2\Delta G_{f,298}^0(Cu^{2+}) + \Delta G_{f,298}^0(H_2S)) = \\ &= -53,60 - (65,61 - 27,90) = -91,31 \text{ кДж,} \end{aligned}$$

а величина константи рівноваги взаємодії така:

$$-\Delta G_{298}^0 = 2,303 RT \lg K; \quad \lg K = \frac{91310}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 16,0$$

$$K = 1 \cdot 10^{16}$$

Константу рівноваги можна оцінити також у такої послідовності. Запишемо вираз для константи:

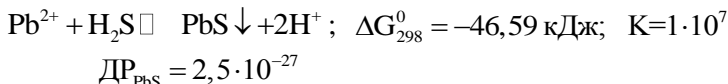
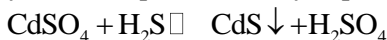
$$K = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}][H_2S]}$$

Помножимо чисельник і знаменник на рівноважну концентрацію іонів S^{2-} у розчині і визначимо константу рівноваги:

$$K = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[Cu^{2+}] [H_2S] [S^{2-}]} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} \frac{1}{[Cu^{2+}] [S^{2-}]}$$

$$K = \frac{K_{\text{дис}}(H_2S)}{DP_{CuS}} = \frac{8,7 \cdot 10^{-22}}{6,3 \cdot 10^{-36}} = 1,38 \cdot 10^{14}$$

Подібно до цього перебігають інші реакції, які призводять до випадання осадів дуже важкорозчинних сульфідів:

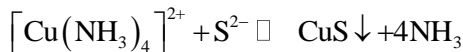


З наведених прикладів можна побачити, що при зменшенні розчинності сульфиду (зменшенні його добутку розчинності) закономірно зменшується величина ΔG_{298}^0 (зростає виділення системою вільної енергії) і збільшується константа рівноваги, що свідчить про зростання глибини перебігу реакції.

Реакції обміну такого типу можуть перебігати за участю комплексів, які належать до електролітів, коли реакції призводять до утворення дуже важкорозчинних електролітів з добутками розчинності значно меншими за константу дисоціації комплексу, на-приклад:



скорочена іонна форма рівняння:



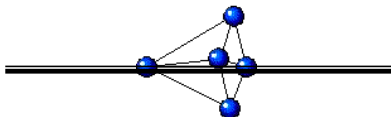
$$K_{\text{нес}} = 9,3 \cdot 10^{-13}$$

$$DP_{CuS} = 3,3 \cdot 10^{-36}$$

Напрямок зміщення рівноваги

у бік дуже важкорозчинного електроліту \rightarrow

3.6. Реакції обміну, які

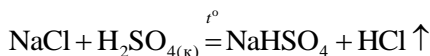


перебігають з утворенням газів

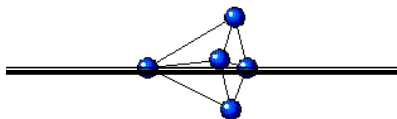
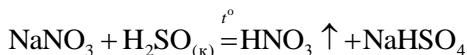
Рівновага таких реакцій зміщується у бік утворення газоподібних речовин, які за умов реакції видаляються з реакційної маси, наприклад:



Виділення продуктів хімічної взаємодії у газову фазу і їх виокремлення від реакційного середовища дозволяє також виконувати обмінні процеси, у яких продукти належать до сильних електролітів і не зазнають іонного зв'язування у водних розчинах. Прикладом може слугувати лабораторний метод добування хлороводню дією концентрованої сульфатної кислоти на хлорид натрію:



Для отримання нітратної кислоти з її солей додають концентровану сульфатну кислоту і відганяють HNO_3 , яка має температуру кипіння $t_{\text{кип}} = 82,6^\circ\text{C}$. Внаслідок цього рівновага реакції обміну практично повністю зміщується у бік продуктів:



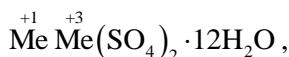
3.7. Подвійні солі

Подвійні солі — це складні кристалічні сполуки, які утворюються при взаємодії двох простих солей і містять різні катіони за однакових аніонів. Їх добувають взаємодією гарячих концентрованих розчинів окремих солей з наступною кристалізацією. Вони належать до особливих комплексних сполук з малостійкими внутрішніми сферами, які існують тільки у кристалічному стані. Вірогідність їх утворення тим більша, чим більше різняться у катіонів, які входять до складу вихідних простих солей, відношення їх електрiчних зарядів до радіусів (іонні потенціали). Кристалічні форми іонних солей характеризуються більшою стійкістю, порівняно з простими солями.

Подвійні солі типу $\text{Me Me}^{+2}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ об'єднують під назвою *шенитів*. Вони містять двозарядні катіони типу магнію, феруму, кобальту, нікелю, кадмію, цинку та ін. з близькими між собою іонними радіусами: $\text{Mg}^{2+}(0,78 \text{ \AA})$, $\text{Fe}^{2+}(0,83 \text{ \AA})$, $\text{Co}^{2+}(0,82 \text{ \AA})$, $\text{Ni}^{2+}(0,78 \text{ \AA})$, $\text{Cd}^{2+}(1,03 \text{ \AA})$, $\text{Zn}^{2+}(0,83 \text{ \AA})$.

Серед шенитів поширеними є сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, яка застосовується в аналітичній хімії, та аналогічна за складом подвійна сіль нікелю (II) — при нікелюванні. Шенити мають меншу розчинність, ніж окремі вихідні солі їх одержання. Тому вони легко утворюються при простому змішуванні концентрованих розчинів простих солей. За підвищених температур розчинність подвійних солей сильно зростає. У розбавлених розчинах вони повністю дисоціюють на окремі іони.

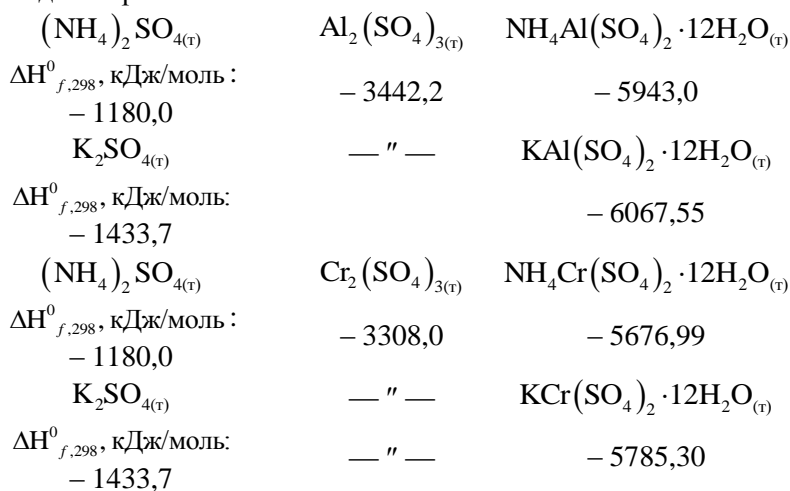
До подвійних солей належать численні складні сполуки — галуни, які відповідають загальній формулі:



де Me^+ — однозарядний катіон Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ , CH_3NH_3^+ та ін.; Me^{3+} — тризарядний катіон Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} та ін.

Галуни утворюються при зливанні гарячих насичених розчинів вихідних простих солей і кристалізуються при охолодженні. Схильність до утворення галунів та їх стійкість зростають при зменшенні радіуса катіона Me^{3+} і збільшенні іонного радіуса катіонів Me^+ . Так, наприклад, теплота утворення зростає у послідовності від $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (іонний радіус $\text{Na}^+(0,98 \text{ \AA})$, $\Delta H_f = -5988,2 \text{ кДж/моль}$) до $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (іонний радіус $\text{Cs}^+(1,65 \text{ \AA})$, $\Delta H_f = -6113,44 \text{ кДж/моль}$).

Подібна картина підвищення стійкості подвійних солей спостерігається і при зменшенні іонного радіуса тризарядного катіона. Наприклад, катіон Al^{3+} (іонний радіус $0,57 \text{ \AA}$) дає галуни з катіонами Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , у той час як In^{3+} (іонний радіус $0,92 \text{ \AA}$) — тільки з Cs^+ , Rb^+ і NH_4^+ , причому у вигляді метаста-більних фаз. Подвійні солі характеризуються виділенням значно більшої теплоти, ніж навіть сума теплот утворення відповідних простих солей:



У галунів з однаковим катіоном Me^{3+} розчинність у воді закономірно зменшується у послідовності Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ (при зростанні іонного радіуса), а температура плавлення і термічна стійкість зростають (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Вплив радіуса іона Me^+ на властивість галунів

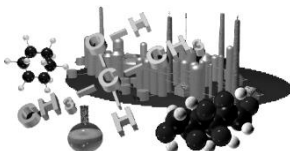
Загально формула алюмінієвих галунів	Me^+				
	Na^+	NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$\text{Me}^+ \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$					
Іонний радіус катіона Me^+ , \AA	0,98	—	1,33	1,49	1,65
Розчинність галуна у воді, (25 °C), моль/л	1,78	0,39	0,28	0,053	0,014

Температура плавлення галуна, $t_{\text{плав.}}^{\circ}\text{C}$	61,0	93,5	92,0	99,0	117,6
--	------	------	------	------	-------

Віднесення галунів до подвійних солей узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу хромових галунів типу $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+1}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ і співпадінням їх кольору з синє-фіолетовим забарвленням аквакомплексів солей хрому (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

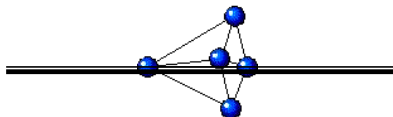
Розділ 4

МИМОВІЛЬНИЙ ПЕРЕБІГ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ

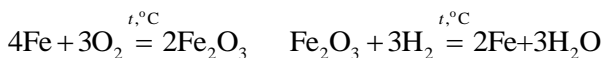


Процеси окиснення-відновлення дуже поширені і відіграють велику роль у природних і біологічних системах: фотосинтезу, дихання, травлення їжі, кругообігу речовин у природі тощо. На їх основі створені найважливіші промислові процеси, до яких належать добування сульфатної кислоти, аміаку, нітратної кислоти, галогенів та їх похідних, хімічних джерел струму, створення гальванічних та електрохімічних виробництв, добування та очищення металів та ін.

4.1. Загальні положення

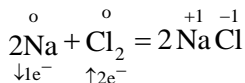


Початково під окисненням розуміли процес приєднання до речовин кисню, а під відновленням — його відняття, наприклад:



Обмежений характер таких уявлень є очевидним, оскільки вони, по-перше, стосувалися тільки кисню і не поширювалися на подібні реакції за участю інших окисників і, по-друге, не давали пояснення самого змісту таких процесів.

Розуміння окисно-відновних взаємодій стало можливим на основі електронної будови атомів. Розглянемо приклад: натрій блискавично горить в атмосфері хлору з утворенням солі — хлориду натрію, яка має іонну кристалічну ґратку:



Відновник Окисник

Тут можна бачити, що натрій віддає електрон і збільшує свій ступінь окиснення від 0 до +1. У наведеній реакції він виступає відновником. Хлор є окисником, він приєднує електрони і зменшує свій ступінь окиснення від 0 до -1.

У процесах окиснення-відновлення можуть приймати участь атоми, молекули або іони реагуючих речовин. На підставі сказаного, можна зробити такі визначення:

– *окиснення* — це процес віддачі речовиною електронів (у наведеному прикладі відбувається окиснення натрію);

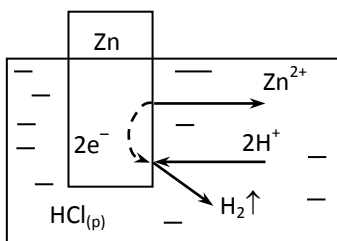
– *відновлення* — це процес приєднання речовиною електронів (у наведеному прикладі хлор відновлюється);

– *окисник* — це речовина, атоми якої у реакції приєднують електрони і відновлюються, їх ступінь окиснення зменшується;

– *відновник* — це речовина, атоми якої віддають електрони і окиснюються.

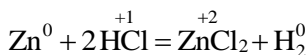
Зміст окисно-відновних реакцій полягає у переході електронів від відновника до окисника. Тому вони завжди супроводжуються зміною ступенів окиснення елементів, що є їх характерною ознакою. Процеси окиснення та відновлення речовин зв'язані між собою. Коли атоми однієї з них віддають електрони, то обов'язково повинна бути інша речовина, атоми якої приєднують ці електрони.

У кожній окисно-відновній реакції кількість електронів, які віддають атоми відновника, дорівнює кількості електронів, що приєднують атоми окисника. У рівняннях хімічних реакцій електронний баланс досягається за допомогою стехіометричних коефіцієнтів.

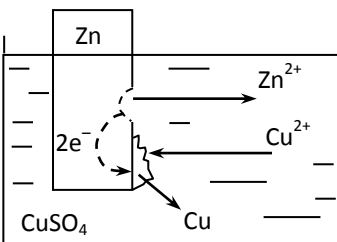
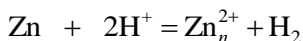


Розглянемо приклади.

Окисно-відновною реакцією є розчинення цинку або інших активних металів у розведених розчинах кислот:

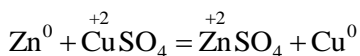


скорочена іонна форма рівняння:

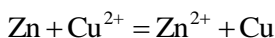


Відновник Окисник

Якщо металічний цинк внести у розчин солі купруму (II), то мимовільно відбувається реакція, яка призводить до розчинення цинку і виділення металічної міді:



скорочена іонна форма рівняння:



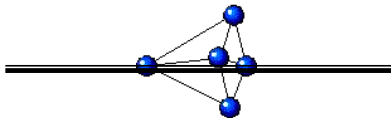
Відновник Окисник

Мимовільний перебіг реакцій у наведених прикладах свідчить про те, що речовини, які використовувалися (H^+ і Cu^{2+}), є досить активними окисниками, а їх партнер по реакції (Zn) — досить сильним відновником.

Однак, якщо у реакції з металічним цинком замінити іони Cu^{2+} на іони деяких інших металів, наприклад на іони Mn^{2+} , Mg^{2+} , то окиснення цинку відбуватися не буде. Це вказує на те, що металічний цинк є недостатньо сильним відновником відносно до іонів Mn^{2+} і Mg^{2+} , а останні, у свою чергу, є недостатньо сильними окисниками порівняно з іонами Cu^{2+} .

Аналогічно, якщо у розведений розчин кислоти (HCl , H_2SO_4 тощо) вмістити замість металічного цинку мідь, срібло, золото або платину, то реакція також не відбуватиметься.

Зі сказаного випливає, що можливість мимовільного перебігу окисно-відновних реакцій залежить від «сили» окисників та відновників. Постало питання про з'ясування природі і змісту таких властивостей реагентів, їх кількісного вираження та визначення напрямків мимовільного перебігу окисно-відновних реакцій. Вирішення цих задач стало можливим на підставі електродних потенціалів напівреакцій, які відповідають відновленню окисника і окисненню відновника.



4.2. Електрод, електродний потенціал

При внесенні металу у розчин полярні молекули води гідратують його поверхню і викликають перехід іонів у середовище. Катіони металу гідратуються, внаслідок чого виділяється енергія (енергія гідратації), що є головною рушійною силою цього процесу.

Електрони, які при цьому вивільняються, залишаються на поверхні металу і надають їй негативного заряду. Спостерігається електростатичне притягання катіонів до протилежно зарядженої поверхні, що спричиняє їх зворотний рух до металу і відновлення на його поверхні. Стан рівноваги між окисненою і відновленою формами металу досягається за умов зрівняння швидкостей прямої та зворотної реакцій:



або спрощено



Відновлена форма металу

Окиснена форма металу

Унаслідок притягання катіонів до негативного зарядженої поверхні вони розташовуються вздовж неї, унаслідок чого на межі поділу метал—розчин утворюється подвійний електричний шар, який поблизу поверхні має щільну будову, а далі дифузну (рис. 4.1).

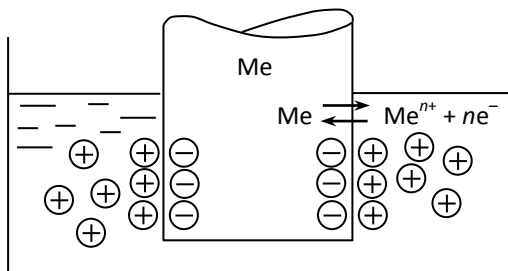


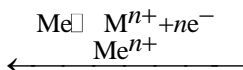
Рис. 4.1. Будова подвійного електричного шару

Подвійний електричний шар на межі між металом і розчином нагадує плоский конденсатор, який складається з двох обкладінок: поверхні металу і розчину, що примикає до неї. Товщина щільної частини подвійного шару визначається радіусом гідратованого іона, а товщина розмитої (дифузної) частини сильно залежить від концентрації розчину.

Окисно-відновні системи, у яких на металічному провіднику відбувається рівновага між окисненою і відновленою формами речовини, називають *електродами*.

Різниця потенціалів між металом і розчином (стрибок потенціалу у подвійному електричному шарі) визначає потенціал електрода (електродний потенціал).

Якщо у розчині збільшити концентрацію однойменних іонів, то, відповідно за принципом Ле Шательє, електродна рівновага зміститься у бік твердої фази металу:



Напрямок зміщення електродної рівноваги при збільшенні концентрації іонів Me^{n+} у розчині

У таких випадках заряд поверхні металу може ставати позитивним, а розчину, що примикає до нього з надлишком аніонів — негативним. Унаслідок зміщення електродної рівноваги змінюється величина потенціалу електрода, а в деяких випадках може змінюватися і його знак.

Електроди, у яких відбувається рівновага між окисненою і відновлюваною формами простої речовини називають *електродами першого роду*. Із них найпоширенішими є металічні електроди (рис. 4.1). Потенціал металічного електроду залежить від природи металу, активності (наближено концентрації) його іонів у розчині та від температури.

Перша кількість теорія електродного потенціалу була запропонована у 1888 р. німецьким фізиком і фізико-хіміком В. Нерстом (нобелівська премія 1920 р.). Залежність потенціалу металічного електроду від активності його іонів у розчині при сталих температури і тиску передається рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

або

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}},$$

де $a_{\text{Me}^{n+}}$ — активність іонів металу у розчині, моль/л; n — заряд іона або число електронів в електродній рівновазі; R — універсальна газова стала ($R = 8,314$ Дж/К·моль); F — число Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль-екв); T — абсолютна температура, К; $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ — стандартний електродний потенціал, який залежить тільки від природи металу і розчинника.

Із наведеного вище рівняння можна бачити, що якщо $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$ моль/л, величина $E = E^0$.

Значення E^0 наведені у довідниках.

Якщо $T = 298,15$ К, множник $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592$, тоді рівняння

Нерста для розбавлених розчинів спрощується до виразу:

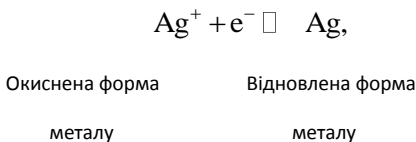
$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,0592}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}},$$

де $C_{\text{Me}^{n+}}$ — молярна концентрація іонів металу, моль/л.

Іони, які безпосередньо приймають участь в електродній рівновазі і визначають електродний потенціал (входять до рівняння Нерста), називають *потенціалвизначальними*.

Прикладом металічного електроду або електроду I рода є срібло або міль, які вміщені у розчина своїх солей.

Електрична рівновага для срібного електрода така:



а рівняння Нерста має вигляд:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,0592}{1} \lg C_{\text{Ag}^+}$$

При активності іонів аргентуму у розчині $C_{\text{Ag}^{n+}} = 1$ моль/л потенціал електрода буде дорівнювати його стандартному значенню:

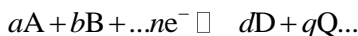
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$$

Але, якщо концентрацію солі знизити до $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то потенціал буде відрізнятися від стандартного і при його обчисленні за рівнянням Нерста становитиме:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,0592 \lg 10^{-3} = 0,62 \text{ В.}$$

Існують електроди інших типів, у яких сам метал не приймає участі в процесі окиснення-відновлення і не обмінюється власними іонами з розчином. Рівновага між окисненою і відновленою формами речовини може відбуватися на інертному металі (зазвичай платині), функція якого полягає у забезпеченні підведення та відведення електронів для окисно-відновної

оборотної реакції. Такі електроди називають *редоксі-електродами*. У них на межі поділу метал-розчин виникає електродний потенціал, що відповідає певній електродній рівновазі, яку у загальному вигляді можна подати рівнянням



Окиснена форма речовини

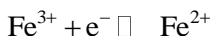
Відновлена форма речовини

Вираз рівняння Нерста має вигляд:

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_A^a \cdot a_B^b \dots}{a_D^d \cdot a_Q^q \dots},$$

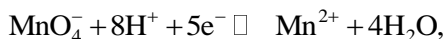
де $a_A, a_B \dots$ — активності у розчині частинок окисної форми речовини, моль/л; $a_D, a_Q \dots$ — відновленої форми, моль/л.

У практичних розрахунках для розбавлених розчинів замість активностей можна застосовувати величини відповідних молярних концентрацій. Прикладами такого типу електродів є електрод, у якому металева платина вміщена у розчин, де присутні іони феруму (III) і феруму (II).



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}$$

До поширених редоксі-електродів належить перманганатний електрод, рівновага якого відповідає рівнянню:



Окиснена форма

Відновлена форма

а рівняння Нерста має вигляд:

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = E^0 + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-} C_{\text{H}^+}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Абсолютні значення електродних потенціалів невідомі. Тому їх вимірюють експериментально відносно до водневого електроду, стандартний потенціал якого умовно прийнятий за нуль (за будь-якої температури), $E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$ (рис. 4.2).

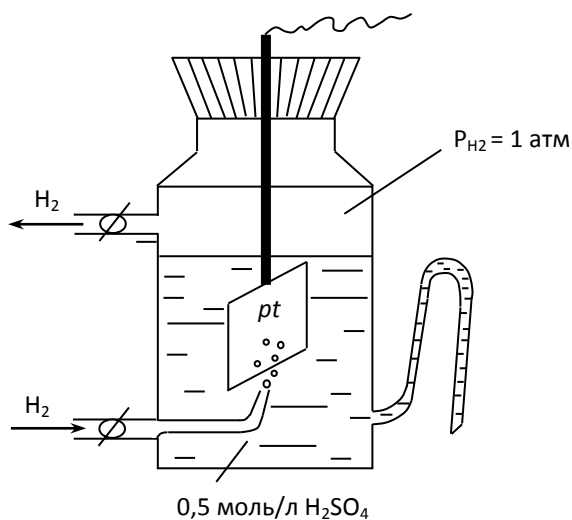


Рис. 4.2. Водневий електрод

У водневому електроді на платині (платинованій) відбувається рівновага:



Окиснена форма

Відновлена форма

для якої можна записати рівняння Нерста:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}},$$

або для $T = 298 \text{ K}$ і $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,05921 \lg a_{\text{H}^+}$$

За активності іонів гідрогену у розчині $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$ потенціал водневого електрода дорівнює його стандартному потенціалу:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$$

Якщо активність іонів гідрогену буде відрізнятись від 1 моль/л, то електродний потенціал водневого електрода буде відхилятися від його стандартного значення.

Для обчислення величин потенціалів водневого електрода за різних активностей іонів H^+ і рН рівняння Нернста у разі $T = 298 \text{ K}$ і $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ набуває вигляду:

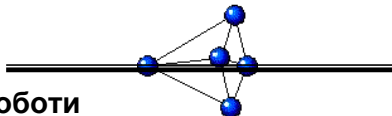
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,05921 \lg a_{\text{H}^+} \text{ або } E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0592 \text{ рН}$$

якщо $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л; $p\text{H} = 0$, а $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00$ В;

якщо $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ моль/л; $p\text{H} = 7$, а $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0592 \cdot 7 = -0,41$ В;

якщо $a_{\text{H}^+} = 10^{-14}$ моль/л; $p\text{H} = 14$, а $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0592 \cdot 14 = -0,83$ В.

4.3. Гальванічний елемент, критерії його мимовільної роботи



Перехід електронів від відновника до окисника може відбуватися при їх безпосередньому зіткненні між собою. У цих випадках реалізується хімічний механізм перебігу окисно-відновних ре-акцій. Використовувати енергію руху електронів тут неможливо, оскільки процес електронного обміну відбувається хаотично і на дуже малих відстанях. Енергетичні ефекти тут виявляються головним чином у формі теплоти.

Для створення умов, що дозволяють використовувати енергію руху електронів для виконання корисної роботи, необхідно, щоб шлях їх руху був великим і вони переміщувалися в одному напрямку, викликаючи електричний струм. Це досягається, коли безпосередній контакт між відновником і окисником замінюється їх контактом з двома шматочками металу, які з'єднані між собою металічним провідником. Тут процесі окиснення відновника і відновлення окисника просторово розподілені між собою, а електрони від відновника до окисника переходять в одному напрямку по металевому провіднику зовнішнього кола. У цих випадках ідеться про електрохімічний механізм окисно-відновних реакцій, а пристрої, побудовані за таким принципом, називають *гальванічними елементами*.

Для прикладу на рис. 4.3 наведена схема гальванічного елемента Даніеля–Якобі та його робота як джерела постійного електричного струму.

Він складається з двох металевих електродів — цинкового (у розчині його солі $ZnSO_4$) і мідного (у розчині $CuSO_4$), між якими розташована перегородка для перешкодження простого змішування розчинів, але яка залишає можливість переміщення іонів під дією електричного поля.

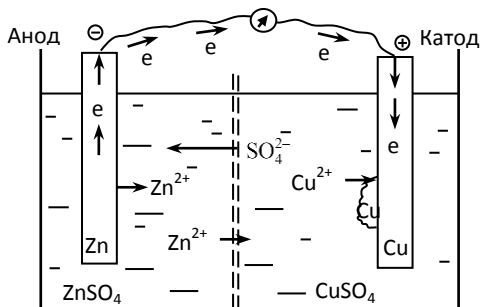


Рис. 4.3. Мідно-цинковий гальванічний елемент Данієля–Якобі

При роботі гальванічного елемента металічний Zn окиснюється і віддає електрони через металічний провідник зовнішнього кола до окисника — іонів купруму (II), які відновляються до металу:



Електричні заряди, які при цьому виникають у прилеглих до кожного з електродів розчинів унаслідок утворення додаткової кількості катіонів Zn^{2+} (в аноліті) і зменшення концентрації катіонів Cu^{2+} (в католіті) утворюють відповідні електричні поля, які вик-

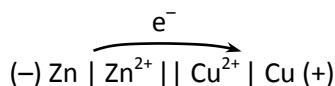
ликають рух через перегородку протилежних іонів (SO_4^{2-} і Zn^{2+}), що призводить до компенсації електричних зарядів середовищ.

В електрохімічних системах прийняті такі визначення:

- анод — це електрод, у якому відбуваються процеси окиснення компонентів розчинів або розплавів. У гальванічних елементах він надсилає електрони у зовнішнє коло і є їх негативним полюсом (рис. 4.3);

- катод — це електрод, у якому перебігають процеси відновлення окисників середовища за рахунок приєднання електронів, що надходять з аноду через провідник зовнішнього кола. У гальванічних елементах він є позитивним полюсом.

Електрохімічний ланцюг гальванічного елемента, який відображує його схему і напрямок руху електронів та іонів записують у послідовності: ліворуч — негативний електрод, праворуч — позитивний. Між ними позначають склад усіх фаз елемента і відокремлюють їх між собою лініями поділу. Наприклад, електрохімічний ланцюг наведеного вище гальванічного елемента (рис. 4.3) має вигляд:



Електрорушійна сила гальванічного елемента E_{EPC} визначається як різниця між рівноважними потенціалами правого і лівого електродів, тобто різницею між потенціалами окисника і відновника:

$$E_{\text{EPC}} = E_{\text{п}} - E_{\text{л}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{відр}} \text{ В.}$$

Наприклад, для елемента Даніеля–Якобі електрорушійна сила становить:

$$E_{\text{EPC}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \text{ В.}$$

Якщо активності (наближено концентрації) потенціал визначальних іонів у кожному електроді становить 1 моль/л, то обчислення виконують за їх стандартними потенціалами і отримують величину стандартної електрорушійної сили елемента:

$$E_{\text{EPC}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,10 \text{ В.}$$

У разі інших концентрацій іонів для визначення E_{EPC} елемента використовують електродні потенціали, обчислені за рівнянням Нернста.

Для мимовільно працюючих гальванічних елементів електрорушійна сила завжди більше нуля: $E_{\text{EPC}} > 0$. Вона визначає максимальну корисну роботу, яку можна виконати за рахунок енергії хімічної реакції:

$$A_{\text{max}} = nF E_{\text{EPC}},$$

де n — число електронів в окисно-відновній реакції; F — число Фарадея.

Максимальна корисна робота будь-якої реакції (при T і $p - \text{const}$) дорівнює величині зменшення енергії Гіббса системи:

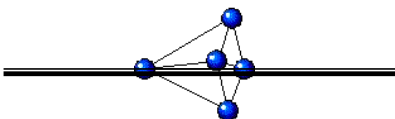
$$A_{\text{max}} = -\Delta G.$$

Отже, за умови $E_{\text{EPC}} > 0$ виконується загальний термодинамічний критерій мимовільного перебігу реакцій, для яких $\Delta G < 0$, оскільки ці чинники пов'язані співвідношенням:

$$A_{\text{max}} = -\Delta G = nF E_{\text{EPC}},$$

то можна дійти висновку, що мимовільний перебіг окисно-відновних реакцій, виконаних у вигляді гальванічних елементів, є можливим, коли потенціал, що відповідає окиснику, більший за потенціал відновника:

$$E_{\text{ок}} > E_{\text{від.}}$$



4.4. Критерії мимовільного перебігу окисно-відновних реакцій

Окисно-відновні процеси, які мимовільно відбуваються в гальванічних елементах, перебігають у такому самому напрямку, коли вони реалізуються за хімічним механізмом у вигляді реакцій у розчинах, де електрони хаотично перебігають від відновника до окисника при зіткненні реагуючих речовин.

Розглянемо окисно-відновну реакцію, яка відповідає загальному рівнянню:



іонна форма рівняння:



Виконання цієї реакції за електрохімічним механізмом в гальванічному елементі Даніеля–Якобі показано на рис. 4.3.

Можливість мимовільного перебігу реакції виправдовується критеріальною нерівністю, яка для активності катіонів Cu^{2+} і Zn^{2+} 1 моль/л, визначається величинами стандартних електронних потенціалів: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$, а обчислена стандартна електрорушійна сила має позитивне значення $E_{\text{EPC}}^0 = 1,10 \text{ В}$. На її основі можна визначити знак і величину зміни енергії Гіббса у зазначеній електрохімічній системі:

$$\Delta G_{298}^0 = -nF E_{\text{EPC}}^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 1,1 = -212270 \text{ Дж} = -212,27 \text{ кДж}.$$

Розглянемо окисно-відновну реакцію як таку, що відбувається за хімічним механізмом при взаємодії порошку металічного цинку з розчином сульфату купруму.

Зміну енергії Гіббса можна обчислити за довідковими величинами стандартних енергій Гіббса утворення вихідних речовин та продуктів:

$$\Delta G_{f,298}^0 \text{ кДж/моль: } \begin{array}{cccc} \text{Zn} + \text{Cu}^{2+} & \square & \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \\ 0 & 65,56 & -147,16 & 0 \end{array}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{f,298}^0(\text{Zn}^{2+}) - \Delta G_{f,298}^0(\text{Cu}^{2+}) =$$

$$= -147,16 - (65,56) = -212,7 \text{ кДж}$$

Як видно, що величини ΔG_{298}^0 , знайдені для електрохімічного та хімічного механізмів реакції співпадають між собою. Це доводить можливість застосування спільних критеріїв для визначення напрямків перебігу окисно-відновних реакцій, виконуваних за хімічним механізмом у водних розчинах і за електрохімічним механізмом у гальванічних елементах.

Для визначення можливостей мимовільного перебігу окисно-відновних реакцій у водних розчинах доцільно застосовувати таку схему:

- записують загальну реакцію у молекулярній та скороченій іонно-молекулярної формах, наприклад:



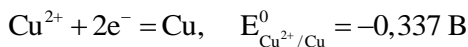
іонна форма рівняння:



- окисно-відновну реакцію подають як дві електронно-іонні напівреакції, які відображають окиснення відновника і відновлення окисника, та характеризують їх відповідними електродними потенціалами:

$$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-, \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ В}$$

Відновник



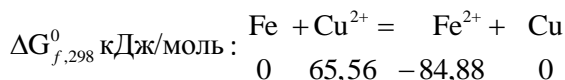
Окисник

• співставляють між собою потенціали напівреакцій. Якщо потенціал, що відповідає окиснику, більший за потенціал відновника, то окисно-відновна реакція є термодинамічно можливою у прямому напрямку. Це виправдовується у наведеному прикладі:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$$

(0,337 В) (-0,440 В)

За цих умов зміна енергії Гіббса має від'ємний знак, що можна довести обчисленням її величини за довідковими даними енергії Гіббса утворення речовин ($\Delta G_{f,298}^0$), які приймають участь у реакції:



$$\Delta G_{298}^0 = (-84,88) - (65,56) = -150,47 \text{ кДж}$$

Під час виконання цієї реакції у вигляді гальванічного елемента, його електрорушійна сила буде мати позитивне значення:

$$E_{\text{ЕРС}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = 0,337 - (-0,440) = +0,777 \text{ В,}$$

а величина зміни енергії Гіббса — негативне:

$$\Delta G_{298}^0 = -nF E_{\text{ЕРС}}^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0,777 = -149,94 \text{ кДж}$$

У протилежність наведеному прикладу іони Cu^{2+} не можуть окиснювати металічне срібло, оскільки тут не виправдовується критерій мимовільного перебігу:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}}^0$$

(0,337 В) (0,799 В)

Розглянуті реакції свідчать про те, що іони Cu^{2+} є недостатньо сильними окисниками, щоб окиснювати металічне срібло, якому відповідає більша величина електродного потенціалу.

У свою чергу, срібло та таких самих причин є недостатньо сильним відновником, щоб віддавати електрони іонам Cu^{2+} .

Разом із цим іони Cu^{2+} можуть виступати окисниками відносно до багатьох металів, яким відповідають менші електродні потенціали.

Отже, у величині електродного потенціалу закладена окисна і відновна спроможність речовин. Їх окисна і відновна здатність кількісно характеризується величиною і знаком потенціалу, який відповідає електродній рівновазі між окисною і відновленою формами:

- окисна здатність речовин тим більша, чим більший відповідний її електродний потенціал;
- відновна здатність речовин тим більша, чим менше значення має її електродний потенціал.

Вище було зазначено, що абсолютні величини стандартних потенціалів окремих електродів невідомі. Тому їх знаходять експериментально відносно водневого електрода, стандартний потенціал якого умовно прийнятий за нуль ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00$) В.

Для вимірювання потенціалу даного електрода складають гальванічний елемент, у якому другим електродом є водневий і визначають електрорушійну силу. Наприклад, для отримання потенціалу мідного електрода по водневій шкалі застосовують схему, показаною на рис. 4.4.

$(-)(\text{Pt}) \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} (+)$ — електрохімічний ланцюг гальванічного елемента

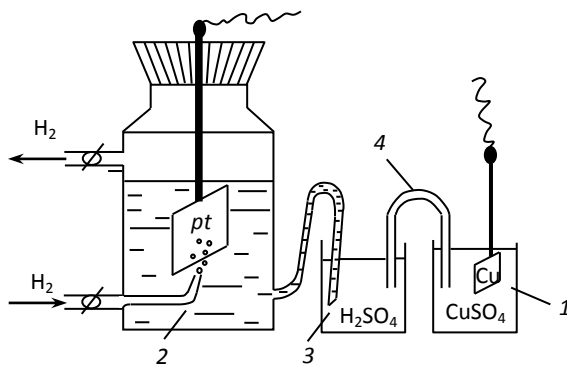


Рис. 4.4. Схема вимірювання електродного потенціалу:
 1 — досліджуваний мідний електрод; 2 — водневий електрод;

3 — проміжний розчин; 4 — електролітичний ключ

Припустимо, що виміряна електрорушійна сила гальванічного елемента склала $E_{\text{EPC}}^0 = 0,337 \text{ В}$. Вона визначається різницею потенціалів:

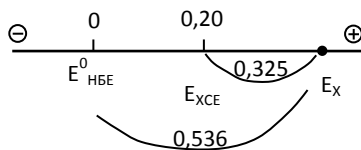
$$E_{\text{EPC}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

Ураховуючи, що $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$, вимірювана електрорушійна сила буде дорівнювати шуканій величині потенціалу мідного електрода:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$$

При практичному вимірюванні електродних потенціалів часто застосовують не складний у реалізації водневий електрод,

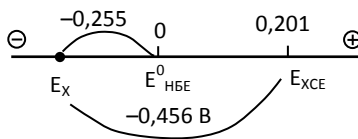
а більш доступні, стабільні і надійні інші електроди порівняння. Потенціали таких електродів є відомими відносно до стандартного водневого електрода. Наприклад, за паспортом поширеного хлорсрібного електрода його потенціал по водневій шкалі становить 201 ± 3 мВ. Виміряні у такий спосіб потенціали досліджуваних електродів перераховують на нормальну водневу шкалу. Для цього зручно застосовувати графічний метод, який дає наочне уявлення про зміст перерахування. Припустимо, що потенціал виміряний проти хлорсрібного електрода, склав $+0,325$ В, тоді схема перерахування буде мати вигляд:



Шуканий потенціал відносно нормального водневого електрода буде складати:

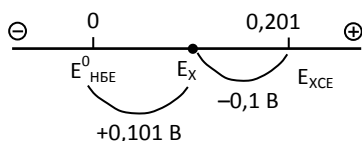
$$E_{\text{Х}} = 0,325 + 0,201 = 0,536 \text{ В.}$$

Якщо потенціал даного електрода, виміряний проти хлорсрібного електрода порівняння, набуває від'ємної величини, наприклад, мінус $0,456$ В, то схема перерахування набуває вигляду:



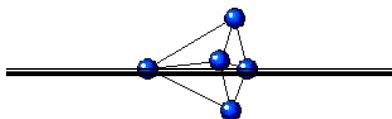
Тоді шуканий потенціал досліджуваного електрода у нормальній водневій шкалі становитиме $E_x = -0,255$ В.

Подібно, якщо вимірний потенціал даного електрода проти хлорсрібного електрода порівняння становить мінус 0,1 В, то перерахування виконується за схемою:



Отже, потенціал досліджуваного електрода у водневій шкалі буде дорівнювати $E_x = +0,101$ В.

4.5. Ряд напруг металів



Ряд напруг металів утворюється при розташуванні металів у послідовності зростання стандартних потенціалів, які відповідають загальному рівнянню електродної рівноваги у водних середовищах (табл. 4.1) $Me^{n+} + ne^- \rightleftharpoons Me$.

Таблиця 4.1

Ряд напруг металів

Електродна рівновага		$E_{Me^{n+}/Me}^0, В$
	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,045
	$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2,925

$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2,925
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	-2,923
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2,906
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	-2,888
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,866
$Na^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Na$	-2,714
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,363
$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	-1,847
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,662
$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,628
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,180
$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,913
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,763
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,744
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,440
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,403

Закінчення табл. 4.1

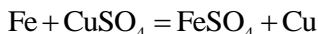
Електродна рівновага	$E_{Me^{n+}/Me}^0, B$
----------------------	-----------------------

Зростає окисна здатність катіонів металів ↓	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277	↑ Зростає відновна здатність металів
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250	
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136	
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126	
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000	
	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	0,215	
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337	
	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,520	
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0,788	
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,799	
	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0,850	
	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,20	
	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,498	
	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,691	

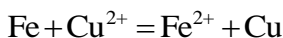
В окисно-відновних реакціях метали виступають відновниками, а їх катіони — окисниками. Положення того чи іншого металу у ряді напруг характеризує відновну здатність його простої речовина та окиснювальну — його іонів у водних розчинах.

Електрохімічний ряд напруг дозволяє зробити ряд важливих висновків. Розглянемо деякі з них.

Метали, яким відповідають менші потенціали, здатні витискувати метали з більшими потенціалами з їх солей, тобто більш активні метали витискують менш активні із їх солей, наприклад:



Іонна форма рівняння



Це можна довести, якщо скористатися відповідними електричними потенціалами напівреакцій:

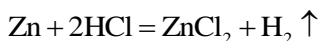


Можна бачити, що потенціал окисника перевищує потенціал відновника:

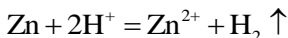
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$$

Це підтверджує можливість мимовільного перебігу реакції.

Метали, які розташовані у ряду напруг до гідрогену, тобто мають від'ємні значення електродних потенціалів, здатні витискувати гідроген з розбавлених кислот, окисниками виступають іони гідрогену, наприклад:



іонна форма рівняння



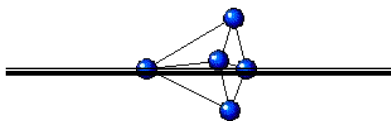
Чим далі розташовані метали між собою у ряду напруг, тим більша електрорушійна сила створених на основі їх металічних електродів гальванічних елементів.

Наприклад, стандартна електрорушійна сила мідно-цинкового гальванічного елемента Даніеля–Якобі становить $E_{\text{EPC}}^0 = 1,100 \text{ В}$ (див. рис. 4.3).

Але якщо взяти срібно-цинковий елемент, у якому металічні електроди сильніше відстають між собою у ряду напруг, то стандартна електрорушійна сила зростає до:

$$E_{\text{EPC}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,799 - (-0,763) = 1,562 \text{ В}$$

4.6. Оцінка глибини перебігу окисно-відновних процесів



Більшість хімічних процесів є оборотними. Вони характеризуються одночасним перебігом як у прямому, так і у зворотному напрямку.

У стані рівноваги швидкості реакцій у протилежних напрямках однакові. За цих умов не відбувається зміна енергії Гіббса системи і $\Delta G_{298}^0 = 0$.

Будь-які оборотні процеси мимовільно перебігають тільки до стану рівноваги. Це пояснюється рис. 4.5.

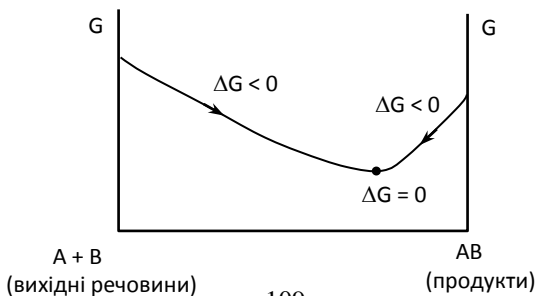


Рис. 4.5. Залежність енергії Гіббса від складу окисно-відновної системи

Стан рівноваги характеризується рядом важливих ознак. За незмінних умов він може зберігатися необмежений час. За даних умов стан рівноваги у системі буде однаковим, незалежно від того з якого боку система підходить до нього — з боку вихідних речовин чи з боку продуктів.

Дамо оцінку глибини перебігу зазначеної вище окисно-відновної реакції:



іонна форма рівняння



Як було зазначено вище, будь-який гальванічний елемент працює мимовільно за умов, коли його електрорушійна сила позитивна $E_{\text{ЕРС}}^0 > 0$. Тоді зміна енергії Гіббса, яка пов'язана з електрорушійною силою рівнянням $-\Delta G = nFE_{\text{ЕРС}}^0$, буде від'ємною величиною ($\Delta G < 0$). Оскільки $E_{\text{ЕРС}}^0 = E_{\text{ок}} - E_{\text{від}}$, то вказана умова буде виправдовуватися, коли потенціал окисника більший за потенціал відновника ($E_{\text{ок}} > E_{\text{від}}$).

Під час роботи гальванічного елемента відбувається зміна концентрацій іонів металів у розчині. Наприклад, в елементі Даніеля–Якобі концентрацій іонів Cu^{2+} , які є потенціал визначальними для мідного електрода, зменшується, а концентрація потенціал визначальних іонів Zn^{2+} цинкового електрода зростає (див. рис. 4.3). Це викликає відповідну зміну потенціалів електродів: потенціал мідного електрода (окисника) зменшується, а потенціал цинкового електрода збільшується. На підставі сказаного можна вважати, що мимовільна робота гальванічного елемента буде відбуватися до зрівняння між собою потенціалів обох електродів: $E_{\text{ок}} = E_{\text{від}}$. Для мідно-цинкового гальванічного елемента стан рівноваги досягається за умов:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad \text{і} \quad \Delta G = 0$$

Запишемо рівняння Нернста для мідного і цинкового електродів:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Для стану рівноваги прирівняємо між собою праві частини рівнянь:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\underbrace{E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0}_{E_{\text{ЕРС}}^0} = 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Якщо врахувати $E_{\text{ЕРС}}^0$ відомі табличні значення стандартних потенціалів мідного і цинкового електродів, то при $n = 2$ для температури $T = 298,15$ К отримаємо:

$$1,1 = 0,02961 \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}; \quad \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 37,2 \quad \text{і} \quad \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{37,2}$$

$$\frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{37,2}$$

Дуже важливе значення співвідношення кінцевих активностей (наближено концентрацій) іонів свідчить про майже вичерпаний перебіг окисно-відновного процесу, внаслідок якого майже весь цинк окиснюється до його іонів Zn^{2+} , а іони купрум Cu^{2+} повністю відновлюється до металічного стану і відсутні у розчині.

Хімічна рівновага характеризується константою рівноваги.

У разі гетерогенних процесів концентрація речовин у твердій фазі не змінюється у ході реакції і тому вона не входить у рівняння для константи рівноваги.

Із цього випливає, що для розглянутої гетерогенної системи константа рівноваги визначається співвідношенням концентрацій іонів у розчині:

$$K = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{37,16}$$

На підставі вищесказаного можна записати, що стандартна електрорушійна сила дорівнює:

$$E_{\text{EPC}}^0 = 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

або

$$E_{\text{EPC}}^0 = 2,303 \frac{RT}{nF} \lg K$$

Ураховуючи співвідношення:

$$-\Delta G_{298}^0 = nFE_{\text{EPC}}^0, \quad E_{\text{EPC}}^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{nF}$$

Підставимо значення E_{EPC}^0 у попереднє рівняння:

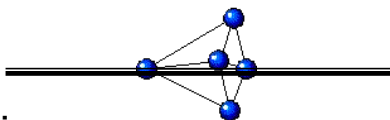
$$-\frac{\Delta G_{298}^0}{nF} = 2,303 \frac{RT}{nF} \lg K$$

Отримуємо зв'язок між величиною зменшення енергії Гіббса у ході окисно-відновного процесу і його константою рівноваги:

$$-\Delta G_{298}^0 = 2,303 RT \lg K$$

Отже, чим сильніше зменшується енергія Гіббса, тим більшим є значення константи рівноваги і тим глибше перебігає реакція. У згоді з цим така сама закономірність спостерігається і при збільшенні різниці між потенціалами окисника і відновника.

4.7. Електронна будова атомів та функція речовин в окисно-відновних процесах

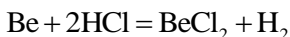


В окисно-відновних реакціях у ролі окисників та відновників можуть виступати як прості, так і складні речовини. Під час окисно-відновних взаємодій атоми прагнуть утворити молекули або іони, у яких вони набувають найстійкіших електронних конфігурацій і ступенів окиснення.

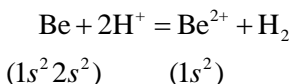
В окисно-відновних реакціях метали спроможні виступати тільки як відновники і набувають у продуктах тільки позитивні ступені окиснення.

До найактивніших відновників належать *s*-елементи з електронною конфігурацією зовнішнього рівня ns^1 і ns^2 . Вони мають великі атомні радіуси і, відповідно, низькі енергії іонізації, електронегативності та електродні потенціали.

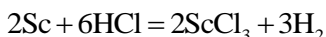
У сполуках їх ступені окиснення відповідно становлять +1 (для лужних металів) і +2 (для *s*-елементів II групи), що свідчить про прагнення атомів до надбання у продуктах стійких електронних конфігурацій попередніх благородних газів, наприклад:



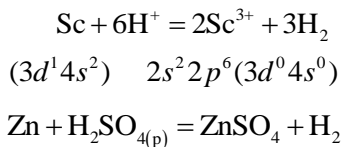
іонна форма:



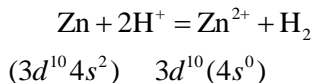
d-елементи мають електронну конфігурацію валентних під-рівнів $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$. При виддачі електронів вони виявляють тенденцію до утворення стійких електронних станів $(n-1)d^0ns^0$ відповідного попереднього благородного газу та $(n-1)d^{10}ns^0$ повніс-тю заповненого *d*-підрівня, наприклад:



іонна форма:



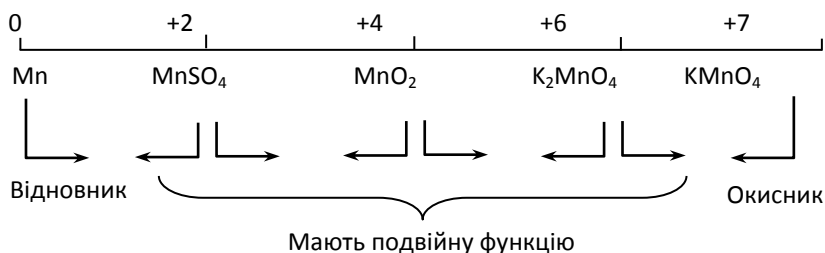
іонна форма:



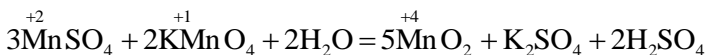
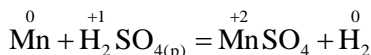
У загальному випадку для *d*-елементів діапазон ступенів окиснення сягає від нуля у простих речовинах до (у багатьох випадках) номера групи в складних.

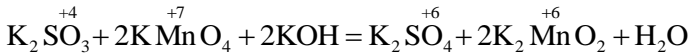
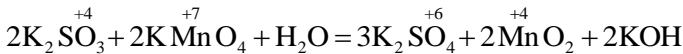
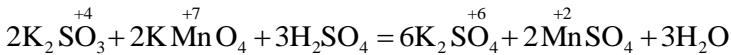
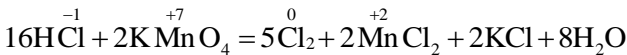
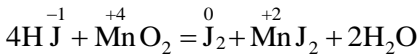
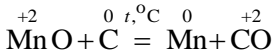
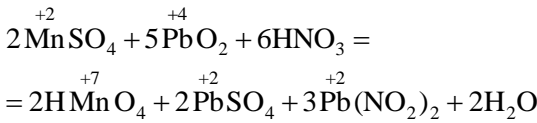
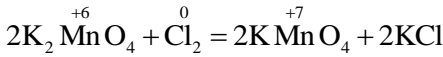
Для металів з найнижчим ступенем окиснення (нуль) властиві тільки відновні ознаки, а з найвищими — тільки окисні. Складні сполуки з проміжними ступенями окиснення металів виявляють в окисно-відновних реакціях подвійну функцію.

Для аналізу функції речовин в окисно-відновних реакціях доцільно використовувати шкалу можливих ступенів окиснення центрального атома, яка містить приклади форм найпоширеніших похідних. Це можна проілюструвати такою шкалою для сполук мангану:



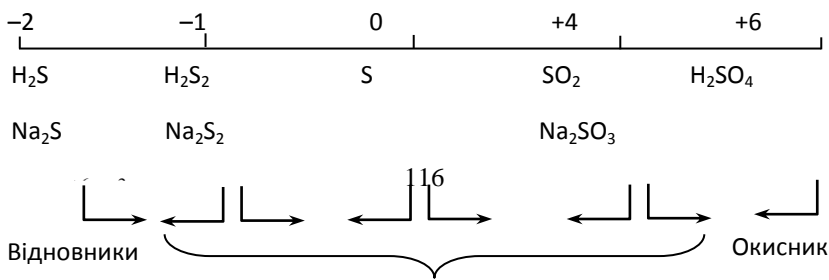
Прикладами реакцій, що ілюструють зазначені переходи:



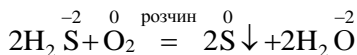
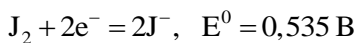
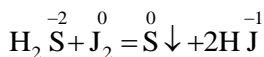
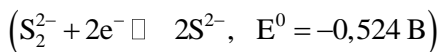
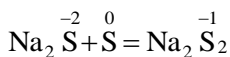


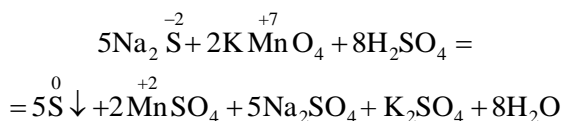
Неметали в окисно-відновних реакціях можуть виступати як окисниками, так і відновниками. Тільки фтор — найбільш електронегативний елемент, виявляє лише окисні властивості і у складних речовинах набуває єдиний для нього ступінь окиснення — 1.

Для прикладу розглянемо шкалу можливих ступенів сульфуру і функції його простої та складних речовин в окисно-відновних взаємодіях:

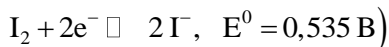
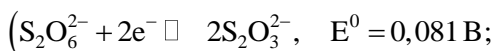
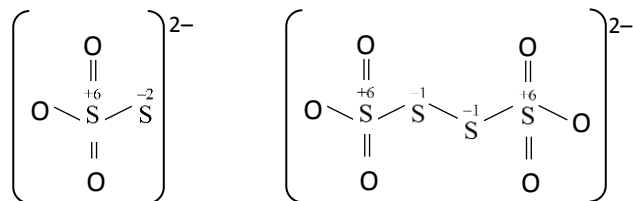
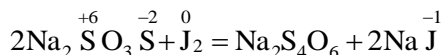
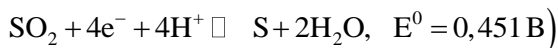
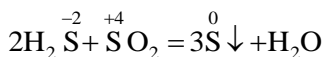
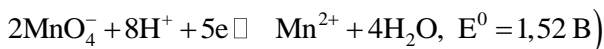
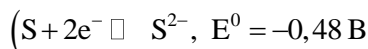
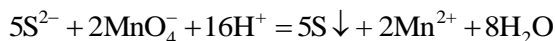


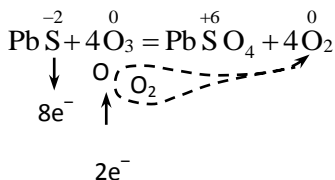
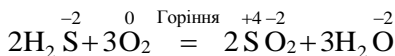
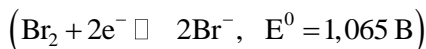
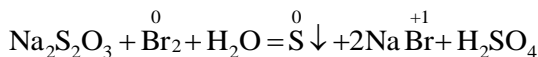
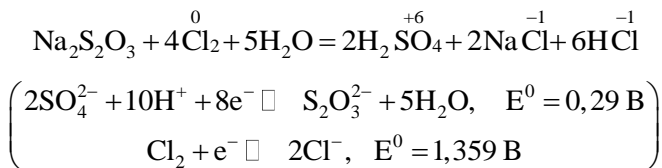
Для сполук сульфуру, у яких він має найнижчий ступінь окиснення -2 , характерні відновні властивості. Про це свідчать низькі значення стандартних електродних потенціалів речовин у водних розчинах. Залежно від сили окисника вони здатні переходити у похідні сульфуру з більшими ступенями окиснення елемента (стандартні електродні потенціали, які визначають властивості відновників і окисників у наведених нижче реакціях наведені під їх рівнянням у дужках):



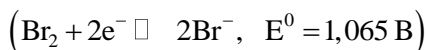
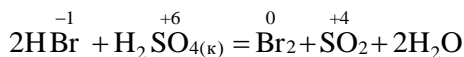
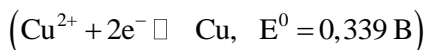
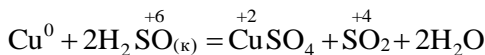


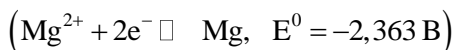
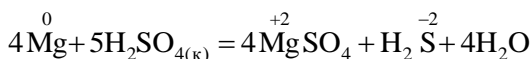
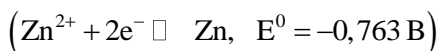
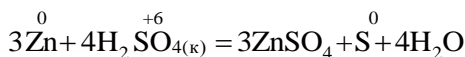
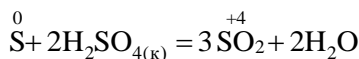
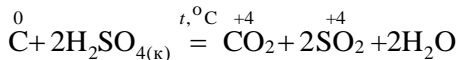
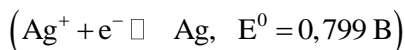
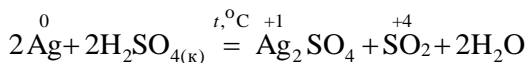
іонна форма



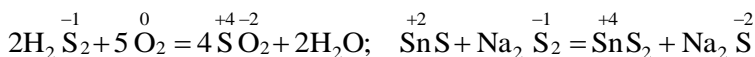
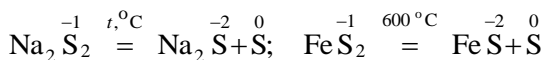


Концентрована сульфатна кислота зі ступенем окиснення кислотоутворювача +6 характеризується окисними властивостями і відновлюється до сполук з меншими ступенями окиснення сульфуру, причому чим сильніше відновник, тим глибше відбувається процес (у дужках під рівняннями реакцій наведені стандартні електродні потенціали відновників):



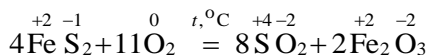


Речовина, у яких сульфур має ступені окиснення між -2 і $+6$ здатні виконувати в окисно-відновних реакціях подвійну функцію, а також за певних умов диспропорціонувати, наприклад:

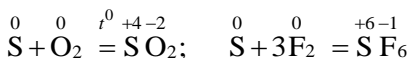


Відновник

Окисник

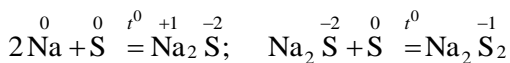


Відновник



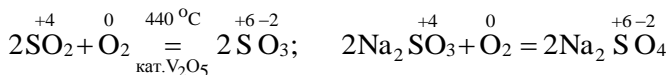
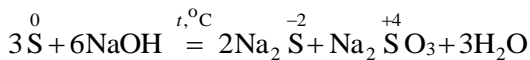
Відновник

Відновник



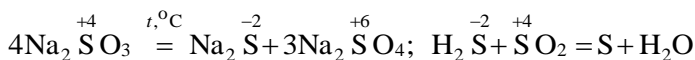
Окисник

Окисник



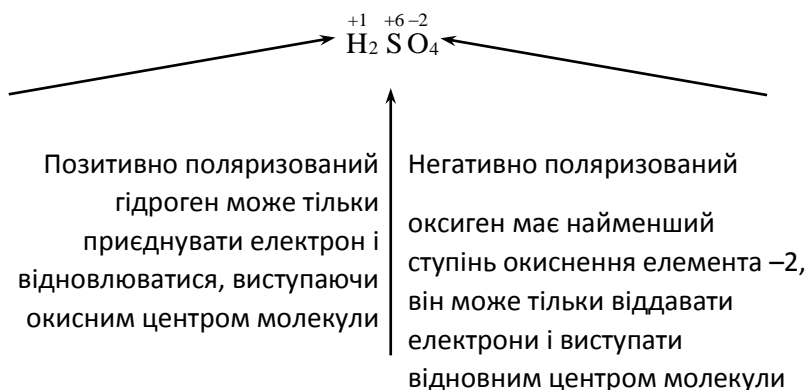
Відновник

Відновник



Окисник

У загальних випадках при визначенні функції речовин у окисно-відновних реакціях слід розглядати і враховувати ступені окиснення та пов'язану з цим здатність приєднувати або віддавати електрони усіх атомів молекули, наприклад:

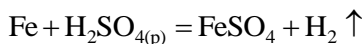


Кислотоутворювач — сульфур
має найвищий ступінь
окиснення $+6$ і тому може

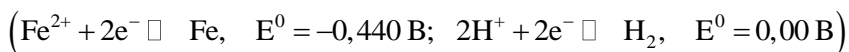
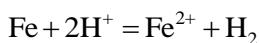
тільки приєднувати електрони
і виявляти лише властивості
окисного центра молекули

Наведений аналіз можливих функцій сульфатної кислоти в окисно-відновних процесах указує на те, що речовина може як приєднувати так і віддавати електрони і виступати у ролі окисника і відновника. Це підтверджується експериментальними дослідженнями:

• у розбавлених розчинах сульфатна кислота $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})}$ виступає окисником і приєднує електрони до іонів H^+ . Тому вона розчиняє тільки метали, які у ряду напруг (табл. 4.1) розташовані до гідрогену, наприклад:

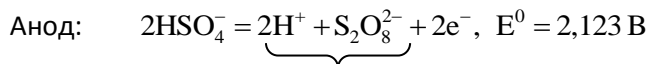


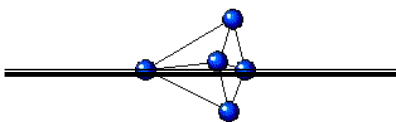
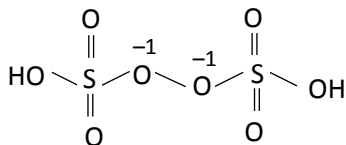
іонна форма рівняння



• концентрована сульфатна кислота $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ приєднує електрони до кислотоутворювача — сульфору (VI) і як показано вище, залежно від сили відновника утворює сполуки з різними більш низькими ступенями окиснення елемента;

• завдяки присутності в молекулі сульфатної кислоти кисню зі ступеням окиснення -2 вона може віддавати від нього електрон. Так, при електрохімічному окисненні 50 % розчину H_2SO_4 на аноді утворюється пероксодисульфатна кислота, яка має пероксидне угруповання, де кисень набуває ступінь окиснення -1 :





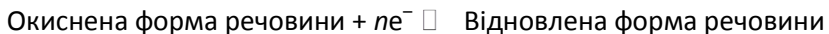
4.8. Вплив середовища на окисно-відновні процеси

Середовище здатно впливати на:

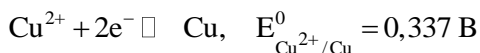
- електродні потенціали співучасників окисно-відновних взаємодій та їх окисну і відновну здатність;
- характер продуктів перетворення речовин;
- напрямок перебігу оборотних окисно-відновних реакцій.

4.8.1. Вплив сольватації на окисно-відновну спроможність речовин

Окисна і відновна здатність речовин кількісно характеризується електродним потенціалом, що визначається станом рівноваги між їх окисненою та відновленою формами у напівреакціях, які можна подати як:

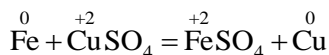


Наприклад

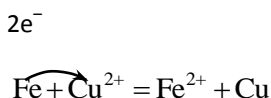




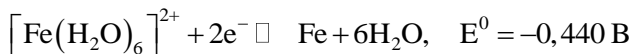
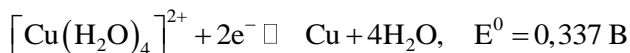
Порівняння потенціалів мідного і залізного електродів указує на те, що іони Cu^{2+} є більш сильними окисниками порівняно з іонами Fe^{2+} і тому мимовільно відбувається реакція:



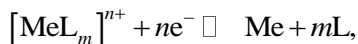
іонна форма рівняння:



Наведені рівноваги є спрощеними, оскільки в них не відображений факт гідратації катіонів у водному розчині. Їх слід записати у вигляді рівнянь:



Електродна рівновага у загальному вигляді з урахуванням сольватації (у разі водних розчинів гідратації) іонів передається рівнянням:

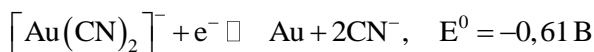
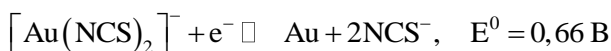


де L — сольватуєчий реагент (ліганд).

Тут можна бачити, що чим більша енергія сольватації катіона лігандом L, тобто чим міцніше його комплекс, тим сильніше буде зміщуватися рівновага ліворуч у бік окисненої форми, і тим меншим буде електронний потенціал системи та окисна здатність катіона і більшою відновна здатність металу. Саме цим пояснюється неузгодженість між послідовністю лужних металів у

ряді напруг і періодичній системі. Літій характеризується найменшим електродним потенціалом (табл. 4.1) і випереджає за своєю відновною здатністю інші лужні метали. Це зумовлено тим, що катіон Li^+ має найменший з катіонів лужних металів іонний радіус і тому створює найсильніше за напруженістю електричне поле, яке чинить найбільший поляризуючий вплив на молекули води. Унаслідок цього при гідратації катіона Li^+ виділяється більша кількість теплоти і тому його гідрат є більш стійким, ніж гідрати катіонів решти лужних металів. Це викликає зміщення електродної рівноваги ліворуч і відповідне зменшення потенціалу.

Вплив оточення катіону металу на електродну рівновагу можна проілюструвати порівнянням потенціалів золотого електрода за наявності різних сольватуючих лігандів:



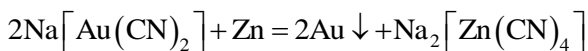
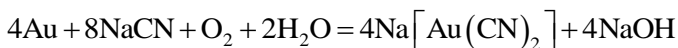
Під час переходу від аквакомплексу золота (I) до його більш стійких тиоціантного і ціанідного комплексів електродна рівновага все більш зміщується до окисної форми металу, потенціал електрода зменшується і відповідно зростає відновна здатність золота

Особливо міцним є ціанідний комплекс, у якому забезпечується значна стабілізація катіона Au^+ . Він характеризується дуже великою загальною константою стійкості, яка своїм змістом є константою рівноваги утворення комплексу:



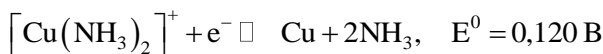
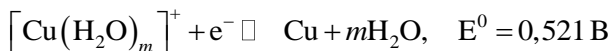
$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2} = 2 \cdot 10^{38}$$

У присутності в розчині CN^- -іонів потенціал золотого електрода настільки сильно зменшується, що за своєю відновною спроможністю він навіть перевищує відновні властивості заліза у воді ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ В}$) і може окиснюватися киснем повітря. На цьому базується один з методів вилучення золота з природних порід (метод Багратіона):

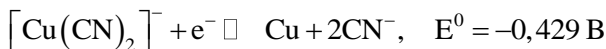


Зазначена закономірність має загальний характер — сольватація складових рівноважних систем здатна змішувати їх рівновагу у бік утворення більш стійких сольватів з відповідною зміною

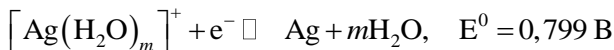
електродних матеріалів:

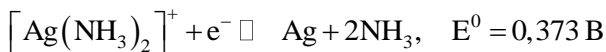


$$K_{\text{ст}} = 7,25 \cdot 10^{10}$$

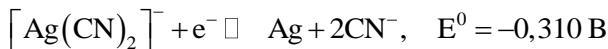


$$K_{\text{ст}} = 1 \cdot 10^{16}$$

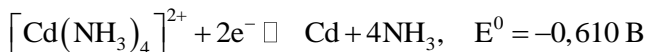
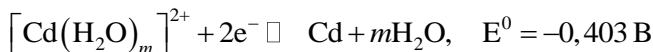




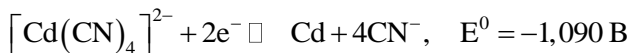
$$K_{\text{ст}} = 1,74 \cdot 10^7$$



$$K_{\text{ст}} = 7,08 \cdot 10^{19}$$

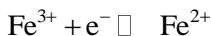


$$K_{\text{ст}} = 3,63 \cdot 10^6$$

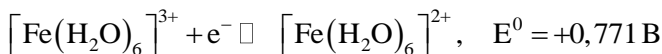


$$K_{\text{ст}} = 1,29 \cdot 10^{17}$$

Вплив фактора сольватації іонів на електродні рівноваги і величини потенціалів зберігається і серед інших типів електродів. Для прикладу розглянемо редоксі-електрод, у якому на металічному провіднику (платині) відбувається рівновага:

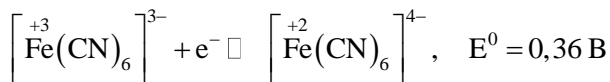


У водних розчинах сольватуючим агентом виступає вода і стандартний потенціал електрода становить:



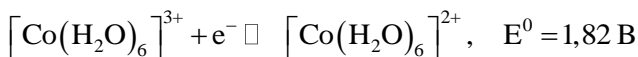
За наявності ціанід-іонів відбувається утворення ціанідних комплексів іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} , які відрізняються між собою за своєю стійкістю.

Так, CN^- -іони стабілізують іони феруму (III) сильніше, ніж іони феруму (II), і цей вплив відрізняється від характеру дії води. Внаслідок цього у ціанідних розчинах електродна рівновага зміщується ліворуч, у бік більш стійкішого комплексу феруму (III), що призводить до зменшення його окисної здатності і зростання відновної феруму (II). Це спричиняє зсув стандартного електродного потенціалу до менших значень:

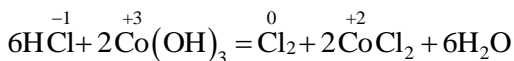


$$K_{\text{ст}} = 7,94 \cdot 10^{43} \quad K_{\text{ст}} = 7,94 \cdot 10^{36}$$

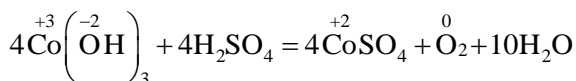
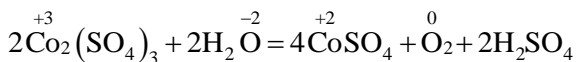
Розглянемо ще одну групу прикладів, що стосуються впливу комплексоутворення на окисно-відновну здатність речовин. Іони кобальту (III) у водному розчині мають дуже сильну окисну здатність. характеризуються великим стандартним електродним потенціалом і легко переходять в аквакомплекс кобальту (II):



Тому сполуки кобальту (III) окиснюють значний асортимент речовин, наприклад:

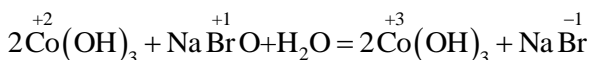


Солі кобальту (III) у водних розчинах поступово розкладаються з відновленням до солей кобальту (II) і окисненням кисню води:

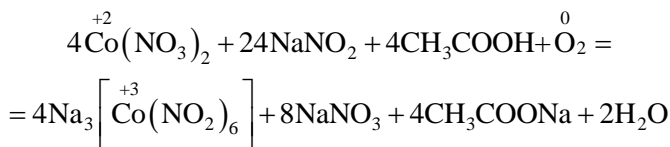
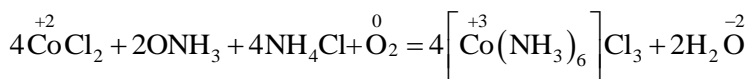
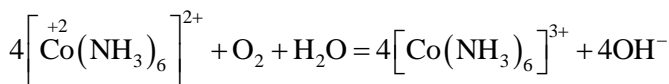


Із цієї причини для кобальту (III) звичайні солі нехарактерні.

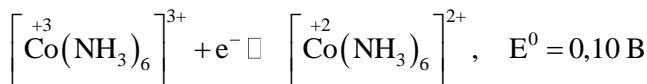
Зворотні ж реакції окиснення сполук кобальту (II) до похідних кобальту (III) перебігають дуже важко і потребують використання сильних окисників:



Разом із цим існує багато комплексних сполук кобальту (II) з лігандами сильного поля, які легко окиснюються у водному розчині, навіть киснем повітря до відповідних комплексів кобальту (III):



Тут виявляється стабілізуюча дія комплексоутворення на ступінь окиснення катіонів Co^{3+} , що спричиняє сильне зростання їх стійкості, зміщення електродної рівноваги у бік їх утворення та зменшення електродного потенціалу цього редоксі-електрода, наприклад:

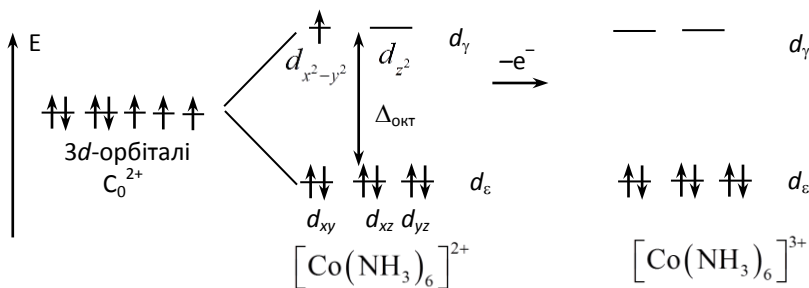


$$K_{\text{ст}} = 1,99 \cdot 10^{35} \quad K_{\text{ст}} = 2,45 \cdot 10^6$$

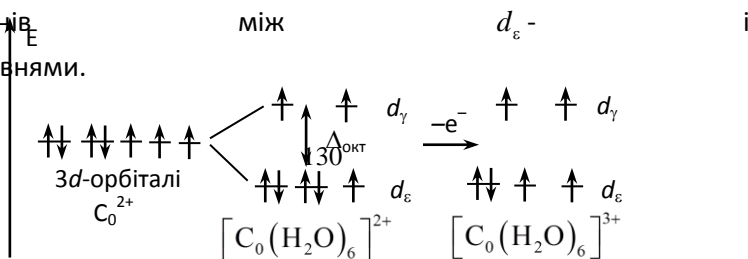
За теорією кристалічного поля це пояснюється так. Комплекси кобальту (II) з лігандами сильного поля характеризуються значними енергіями розщеплення (Δ) і один з

$3d^7$ -електронів комплексоутворювача знаходиться на високій за енергією d_{γ} -орбіталі. Унаслідок цього він має підвищену енергію, що спричиняє зменшення стійкості комплексу.

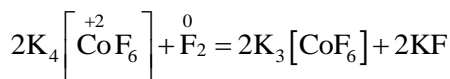
У разі переходу до відповідних комплексів кобальту (III) цей електрон втрачається і система переходить у більш стійкий стан, де всі $3d^6$ -електрони розміщуються на більш низьких за енергією d_{ϵ} -орбіталях, відповідно сильно зростає стійкість комплексів:



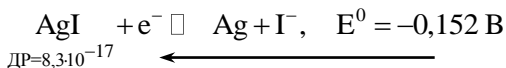
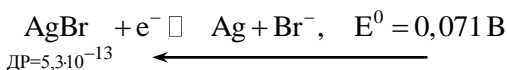
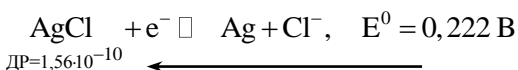
Значний вигреш енергії у таких перетвореннях спостерігається тільки у випадках комплексів кобальту с лігандами сильного поля, такими як, NH_3 , CN^- , NO_2^- . У разі ж лігандів слабого поля, наприклад, молекул води, F^- -іонів в аква- або фторидних комплексах кобальту (II) при відніманні електрона такого явища не спостерігається. Це зумовлено малою енергією розміщення d -орбіталей комплексоутворювача в слабких полях лігандів та у зв'язку з цим іншим (високоспіновим) розподілом електронів d_{γ} -підрівнями.



Тому для окиснення комплексів кобальту (II) з лігандами слабого поля необхідні дуже сильні окисники, Наприклад:



Вплив фактора зв'язування іонів на електродні рівноваги за їх участю і на величини потенціалів виявляється і тоді, коли стабілізація катіона металу відбувається за рахунок утворення важкорозчинних електролітів, наприклад:

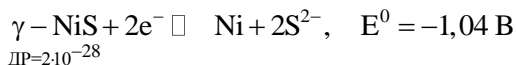
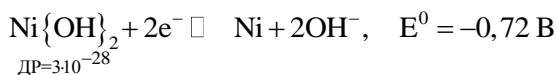
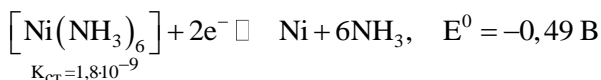
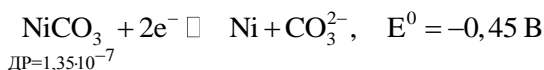
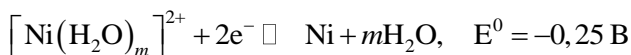


Зміщення електродної рівноваги при зменшенні
розчинності галогеніда аргентуму

Тут можна бачити, що при посиленні зв'язування катіону металу у важкорозчинний галогенід (при зменшенні добутку

розчинності) відбувається зміщення електродної рівноваги у бік його утворення і зростання відновної здатності срібла (зниження електродного потенціалу).

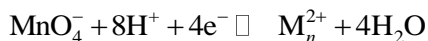
Зазначена закономірність має загальний характер і виправдовується на численних прикладах електродних рівноваг за участю важкорозчинних електролітів:



4.8.2. Вплив рН на окисно-відновну здатність речовин і напрямок перебігу реакцій. Графічний метод аналізу

Якщо іони води H^+ або OH^- приймають безпосередньо участь в окисно-відновних реакціях, то окисна і відновна здатність речовин залежить від рН-розчину. У таких випадках іони води належать до потенціалвизначальних, вони впливають на електродний потенціал і враховуються у рівнянні Нернста.

Наприклад, рівновага перманганатного редоксі-електрода описується рівнянням:



Окиснена форма

Відновлена форма

речовини

речовини

Напрямок зміцнення електродної рівноваги
при збільшенні концентрації H^+ -іонів
(за принципом Ле Шательє) \rightarrow

Із наведеного рівняння видно, що при додаванні H^+ -іонів (при зменшенні рН) електродна рівновага за принципом Ле Шательє буде зміщуватися праворуч у бік відновної форми речовина — Mn^{2+} -іонів, а потенціал електрода відповідно у напрямку більших значень. Це вказує на те, що за цих умов спостерігатиметься зростання окисної здатності перманганату. Зміна потенціалу перманганатного електрода залежить від активності (спрощено концентрації) H^+ -іонів можна оцінити за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}^+}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Ураховуючи, що число електронів в електродній рівновазі дорівнює $n = 5$, то за $T = 298,15 \text{ K}$ рівняння спрощується до:

$$E = E^0 + 0,0118 \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}^+}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Наведене співвідношення показує значний вплив концентрації H^+ -іонів на потенціал перманганатного електрода; під час зростання кислотності середовища його величина збільшується, що свідчить про підвищення окисної здатності MnO_4^- -іона.

Для виконання систематичного аналізу з оцінювання окисної і відновної спроможності речовин, визначення термодинамічної можливості і умов мимовільного перебігу окисно-відновних взаємодій, їх напрямків, а також передбачення можливих продуктів

реакцій доцільнішим є графічний метод. Він базується на побудові лінійних діаграм залежностей рівноважних електродних потенціалів усіх можливих учасників окисно-відновних взаємодій у досліджуваній системі від рН середовища.

Лінії E—pH поділяють графічне поле на області переважного існування певної форми речовини в окисно-відновній системі, що розглядається. Подібні графічні методи аналізу показали свою продуктивність при розгляді процесів електрохімічної корозії металів та їх захисту (діаграми Пурбе).

У разі перманганатного електрода за умов, коли концентрації потенціалвизначальних іонів становлять 1 моль/л, потенціал дорівнює його стандартному значенню:

$$E = E^0 = 1,510 \text{ В}$$

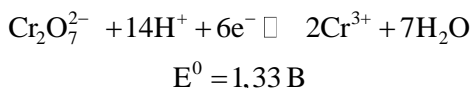
Залишимо концентрації іонів MnO_4^- і MnO^{2+} (1 моль/л) і почнемо змінювати тільки pH розчину за допомогою, наприклад, сульфатної кислоти.

Для цього рівняння Нернста запишемо у вигляді:

$$E = E^0 + 0,0118 \lg C_{\text{H}^+}^8 \quad \text{і} \quad E = 1,510 - 0,0944 \text{ pH}$$

Результати обчислень рівноважного потенціалу перманганатного електрода за різних pH, наведені в табл. 4.2.

Подібний характер залежності електродних потенціалів від pH середовища спостерігається і у разі інших кисневмісних окисників. До поширених з них належать дихромати лужних металів і амонію, електродна рівновага яких передається рівнянням:



Графічне відображення зв'язку E—pH (рис. 4.6) наочно демонструє зниження величини потенціалу перманганатного та дихроматного електродів і їх окисної здатності при збільшенні pH.

Навпаки, підвищення кислотності середовища, тобто зменшення його рН, сприяє зростанню окисної здатності кисневмісних окисників.

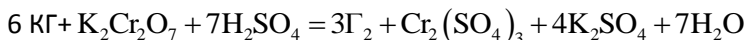
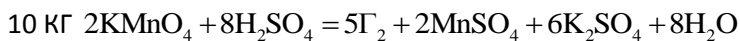
Таблиця 4.2

**Залежність потенціалів від рН перманганного і дихроматного електродів при концентрації потенціалвизначальних іонів (окрім іонів H^+)
1 моль/л, $T = 298\text{ K}$**

рН	Рівноважний потенціал E, В	
	Перманганний електрод $E = 1,510 - 0,0944\text{ рН}$	Дихромагантний електрод $E = 1,33 - 0,1381\text{ рН}$
-1	1,605	1,468
0	1,510	1,330
1	1,415	1,192
2	1,320	1,054
3	1,226	0,916
4	1,131	0,778
5	1,036	0,639

Лінійні залежності E —рН для потенціалів окисників і відновників дозволяють визначати умови, за яких можуть мимовільно відбуватися окисно-відносні реакції між ними, тобто області де виправдовується електрохімічний критерій $E_{\text{ок}} > E_{\text{віднов}}$. Так, перманганат і дихроманат спроможні окиснювати йодиди металів у широкому діапазоні рН середовища. Для окиснення менш активних відновників — бромідів, необхідне підвищення кислотності розчину (зниження рН).

Ще більшою мірою це стосується хлоридів, окиснення яких слід виконувати за дуже низьких значень рН, де окисники виявляють свою найвищу ефективність. Реакції окиснення галогенідів у кислому середовищі описуються рівняннями:



Порівняння графічних залежностей E — pH для учасників окисно-відновних взаємодій дозволяє також визначати умови, за яких вони здатні відбуватися у зворотному напрямку. На рис. 4.6 можна побачити, що при зменшенні кислотності розчинів лінійні залежності E — pH , отримані для електродних рівноваг окисників і відновників, перетинаються між собою і при подальшому збільшенні pH спостерігається обернення співвідношень електродних потенціал-реагентів.

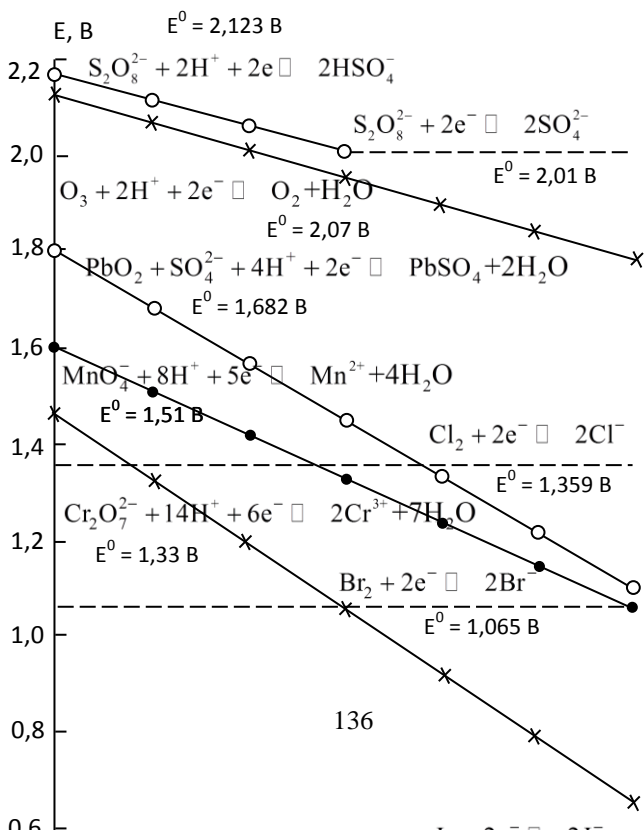
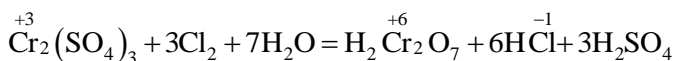
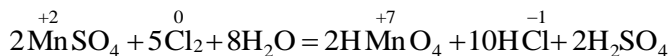


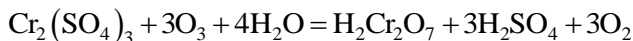
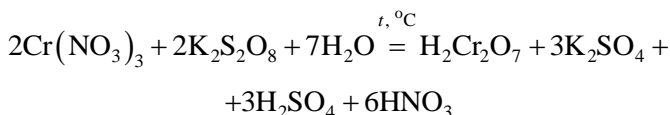
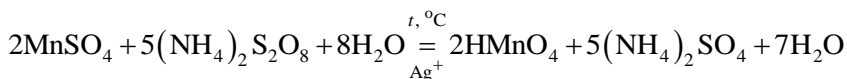
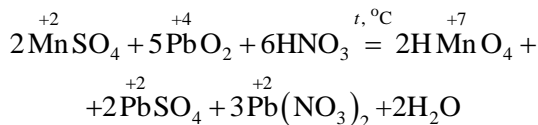
Рис. 4.6. Залежність потенціалів різних електродів від рН водного середовища (концентрації потенціалвизначальних іонів, крім іонів H^+ , становить 1 моль/, $T = 298 K$)

Стає можливою зміна напрямку окисно-відновних взаємодій на зворотний. Зі збільшенням рН після точок перехрестя ліній хлор і далі бром, уже навпаки, спроможні окиснювати сполуки мангану (II) і хрому (III) до похідних цих елементів з більшими їх ступенями окиснення:



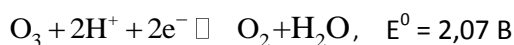
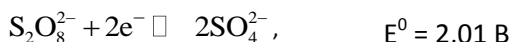
У сильноокислих середовищах солі мангану (II) і хрому (III) стійки проти дії галогенів.

За цих умов тільки дуже активні окисники, такі як PbO_2 , солі пероксодисульфатної кислоти, озон здатні їх окиснювати до сполук мангану (VII) і хрому (VI), наприклад:



У широкому діапазоні рН виправдовується критерій мимовільного перебігу цих окисно-відновних реакцій $E_{\text{ок}} > E_{\text{відн}}$ (табл. 4.3, рис. 4.6):





Подібна картина спостерігається і серед численних інших окисно-відновних систем.

Наприклад, виконаємо графічний аналіз окисної та відновної здатності сполук арсену, стибію і бісмуту залежно від рН їх водних розчинів та напрямків перебігу реакцій за їх участю.

Таблиця 4.3

Залежність потенціалів від рН діоксидосвинцевого, пероксидосульфатного і озонового електродів при концентрації потенціалвизначальних іонів (окрім іонів H^+) 1 моль/л, $T = 298 \text{ К}$

рН	Рівноважний потенціал електрода; E, В		
	Діоксидосвинцевий електрод $E = 1,682 - 0,1184 \text{ рН}$	Пероксидосульфатний електрод $E = 2,123 - 0,0592 \text{ рН}$	Озоновий електрод $E = 2,07 - 0,0592 \text{ рН}$
-1	1,800	2,182	2,129
0	1,682	2,123	2,070
1	1,564	2,064	2,011
2	1,445	2,005	1,952
3	1,327	1,945	1,892
4	1,208	1,886	1,833
5	1,090	1,827	1,774

Загальна електронна конфігурація валентних підрівнів зазначеної підгрупи р-елементів має вигляд ns^2np^3 . Завдяки присутності на їх пр-підрівнях трьох неспарених електронів вони здатні

виявляти у складних сполуках ступінь окиснення -3 і $+3$, а при залученні до утворення зв'язків усіх валентних електронів $+5$.

У ряді As—Sb—Bi спостерігається характерне для груп р-елементів зменшення стійкості вищого ступеня окиснення $+5$ і стабілізація ступеня окиснення $+3$. Це зумовлено сильним зростанням енергетичної різниці між ns- і np-підрівнями, що утруднює участь ns-електронів в утворенні хімічних зв'язків. Така особливість найсильніше виявляється у бісмута внаслідок вираженої здатності $6s^2$ -пари електронів проникати до ядра під подвійний екран $4f^{14}$ - і $5d^{10}$ -орбіталей («ефект інертної $6s^2$ -пари»). Тому для арсену приблизно однаково характерні ступені окиснення $+3$ і $+5$, для стибію більш притаманні $+3$ ніж $+5$, а для бісмуту найхарактернішим є ступінь окиснення $+3$, тоді як похідні бісмуту (V) малочисельні, належать до сильних окисників і легко переходять у сполуки бісмуту (III):

Сполуки елементів зі ступенем окиснення $+5$:

As(V) Sb(V) Bi(V)

Найхарактерніші ступені окиснення елементів:

$\boxed{+5} \boxed{+3} \quad \boxed{+3} \boxed{+5} \quad \boxed{+3}$



Зростає окисна здатність сполук елементів (V)

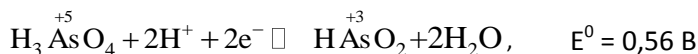
Навпаки у послідовності від похідних бісмуту (III) до сполук арсену (III) збільшується відновна здатність речовин:

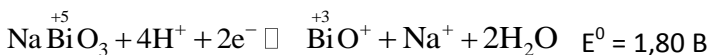
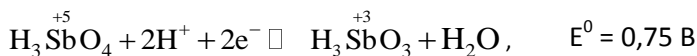
Сполуки елементів зі ступенем окиснення $+3$:

As(III) Sb(III) Bi(III)

← Зростає відновна здатність сполук елементів (III)

Сказане узгоджується з послідовністю зміни електродних потенціалів рівноваг між окисненими і відновними формами сполук елементів:





Залежності потенціалів сполук р-елементів підгрупи арсену від рН-середовища у кислотній області наведені в табл. 4.4, а їх графічні відображення — на рис. 4.7.

Таблиця 4.4

Залежність потенціалів арсенатного, стибатного і бісмутатного електродів від рН кислого середовища при концентрації потенціалвизначальних іонів (окрім іонів Н⁺) 1 моль/л, T = 289 К

рН	Рівноважний електродний потенціал; E, В		
	Арсенатний електрод E = 0,56–0,0592 рН	Стибатний електрод E = 0,75–0,0592 рН	Бісмутатний електрод E = 1,80–0,1184 рН
–1	0,619	0,809	1,918
0	0,560	0,750	1,800
1	0,501	0,691	1,682
2	0,442	0,632	1,563
3	0,382	0,572	1,445
4	0,323	0,513	1,326
5	0,264	0,454	1,208
6	0,205	0,395	1,090

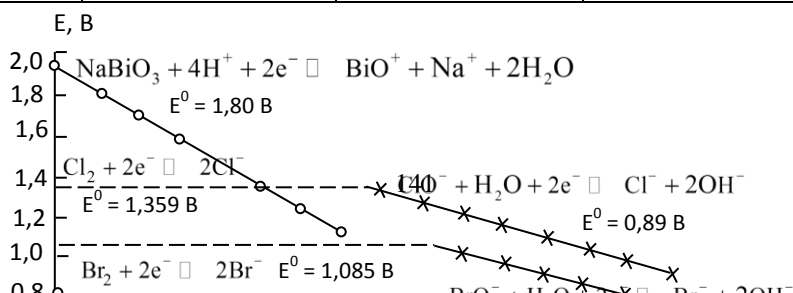
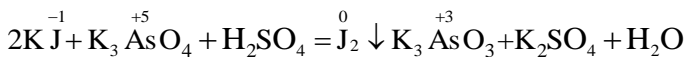


Рис. 4.7. Залежність електродних потенціалів окисно-відновних систем *p*-елементів підгрупи арсену Від рН-середовища та визначення напрямку їх реакцій з галогенами

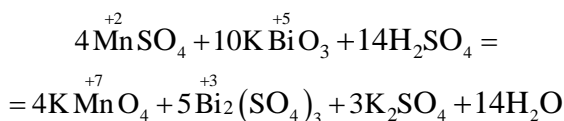
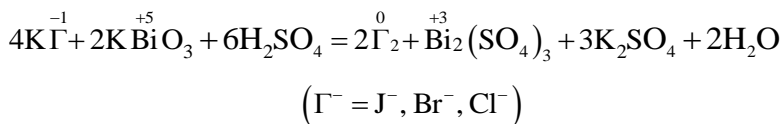
Графічні залежності E—рН для сполук арсену (V), стибію (V) і бісмуту (V) (рис. 4.7) показують, що окиснювальні властивості похідних арсену (V) помітно виявляються тільки у сильно кислому середовищі, наприклад, за рН < 1 вони окиснюють іони J⁻ до вільного йоду:



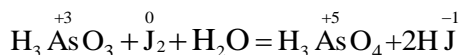
Суттєво більша окисна здатність притаманна сполукам стибію (V).

Похідні бісмуту (V) належать до дуже сильних окисників у широкому діапазоні рН.

Так, бісмутат натрію у кислому середовищі здатний окиснювати не тільки всі галогенід-іони до вільних галогенів, а й навіть солі мангану (II) до перманганатів, хоча перманганат-іони самі є одними з найбільш енергійних окисників в кислих розчинах (див. рис. 4.6):



Навпаки арсенітна кислота та її солі, кислотоутворювач яких має ступінь окиснення +3, легко окиснюються хлором и бромом за різних рН та навіть йодом у слабкокислих і лужних середовищах (рис. 4.7). Наприклад, реакція знебарвлення йодної води відбувається на рівнянням:



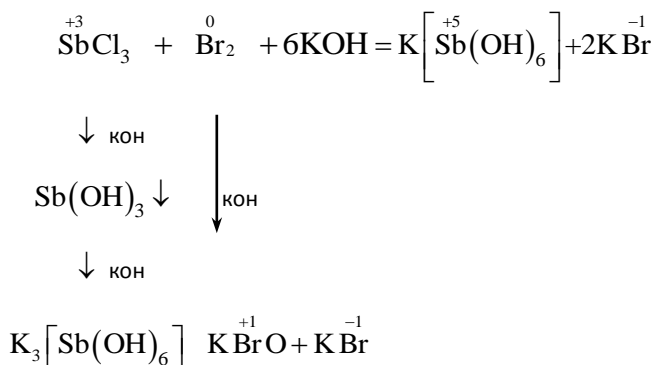
Відновна здатність сполук As (III) зростає у лужному середовищі (табл. 4.5, рис. 4.7).

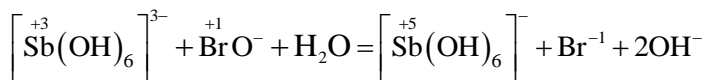
Таблиця 4.5

Електронні рівноваги арсенатного і галогенідних електродів та рівняння для обчислення їх потенціалів залежно від рН лужних середовищ при концентрації потенціалвизначальних іонів (окрім іонів H^+) 1 моль/л, $T = 298 K$

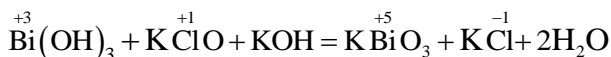
Електродна рівновага	Електродний потенціал, В
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons AsO_2^- + 4OH^-$	$E = 0,948 - 0,1184 \text{ рН}$
$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	$E = 1,319 - 0,0592 \text{ рН}$
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	$E = 1,589 - 0,0592 \text{ рН}$
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	$E = 1,719 - 0,0592 \text{ рН}$

Для окиснення сполук стибію (III) необхідні сильні окисники, наприклад, бром або хлор, особливо у лужних розчинах. Експериментально реакції відбуваються за стадіями, які можна спостерігати по випадінню і подальшому розчиненні осадів $Sb(OH)_3$:





Для похідних Вr(III) відновні властивості нехарактерні, оскільки ступінь окиснення +3 для нього є найстійкішим. Тому для перетворення їх у сполуки Ві(V) необхідно застосовувати найсильніші окисники у лужному середовищі, де відновна здатність Ві (III) значно зростає:



4.8.3. Вплив рН середовища на продукти окисно-відновних реакцій

Графічний метод аналізу окисно-відновних взаємодій дозволяє наочно оцінити області потенціалів і рН переважного існування тієї чи іншої форми речовин реакційної системи. Це вказує на можливість передбачення найбільш імовірних продуктів перетворення реагентів залежно від умов проведення реакцій.

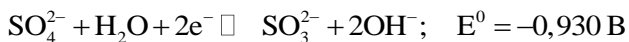
Прикладом може слугувати реакція окиснення сульфітної (сірчистої) кислоти і сульфіт-іону дихромат (хромат)-іоном у водних розчинах за різних рН.

Сульфіти характеризуються низькими величинами електродних потенціалів і належать до сильних відновників. Електродні рівноваги між окисненою і відновленою формами речовини передаються рівняннями:

кисле середовище:



нейтральне і лужне середовище:



Для аналізу залежності окисно-відновної здатності сульфітної кислоти і сульфітів від рН-розчинів на рис. 4.8 нанесені лінії зв'язку E — pH , на основі розрахунків за рівняннями Нернста для наведених електродних рівноваг (табл. 4.6). Вони свідчать про значне збільшення відновної сили сполук сульфуру (IV) при збільшенні pH і відповідно зменшення окисної.

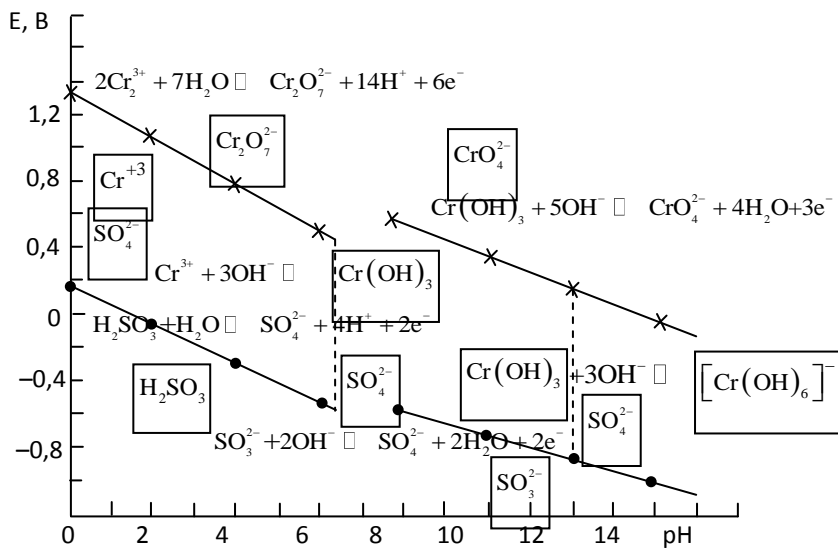


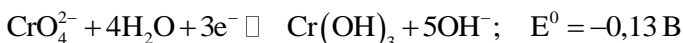
Рис. 4.8. Залежність потенціалів дихроматного (хроматного) та сульфітного електродів від рН водного середовища (концентрації потенціалвизначальних іонів, крім іонів H^+ , прийнято 1 моль/, $T = 298 \text{ K}$)

Похідні хрому (VI) належать до сильних окисників, їм притаманні великі електродні потенціали, особливо у кислих середовищах.

кисле середовище:



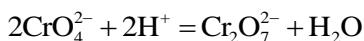
нейтральне і лужне середовище



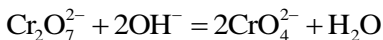
Для сполук хрому (VI) характерною є рівновага між різними формами речовини:



У кислих середовищах іони H^+ спричиняють зсув рівноваги у бік дихроматів, а у лужних — хроматів. Це пояснює перетворення хроматів під дією кислот у дихромат:



а дихроматів під дією лугів — у хромат:



Отже, у кислих розчинах стійкими є дихромат-іони, у лужних — хромат-іони.

Залежність потенціалів зазначених вище електродних рівноваг за участю дихроматів і хроматів від рН середовища, обчислені на основі рівняння Нернста, наведені у табл. 4.6 та

показані

на

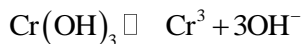
рис. 4.8. Можна бачити, що сульфїтна кислота та її солі — сульфїти є достатньо сильними відновниками для відновлення солей хрому (VI) за будь-яких рН у кислих, нейтральних та лужних середовищах. В усіх випадках продуктом їх окиснення є сульфати.

Із другого боку, дихромат і хромат-іони здатні окиснювати сполуки сульфуру (IV) і продуктами їх відновлення є похідні хрому (III), яким однак відповідають різні форми сполук: у кислих середовищах утворюються гідратовані прості катіони Cr^{3+} , у помірно-лужних — гідроксиди хрому (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а у сильних лужних — гідрокомплекси типу $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ (рис. 4.8).

Межу поділу областей рН переважного утворення одного із зазначених похідних хрому (III) можна оцінити за величинами рН-гідратоутворення.

Цю величину можна обчислити на основі добутку розчинності гідроксиду хрому (III), значення якого відоме і дорівнює $\text{ДР}_{\text{Cr}(\text{OH})_3} = 6,7 \cdot 10^{-31} (298 \text{ K})$.

Рівновага розчинності $\text{Cr}(\text{OH})_3$ має вигляд:



Якщо позначити концентрації іонів у розчині у стані гетерогенної рівноваги з осадом $\text{Cr}(\text{OH})_3$ через x (для Cr^{3+}) і $3x$ (для OH^-), то вираз для добутку розчинності гідроксиду хрому (III) і рівноважна концентрація гідроксид хрому (III) буде дорівнювати:

$$\text{ДР}_{\text{Cr}(\text{OH})_3} = x(3x)^3 = 27x^4$$

Тоді активність (наближено для дуже розбавленого розчину — концентрація) іонів хрому (III) у насиченому розчині

гідроксиду хрому (III) і рівноважна концентрація гідроксид-іонів дорівнюватимуть:

$$27x = 6,7 \cdot 10^{-31}, \quad x = C_{\text{Cr}^{3+}} = \sqrt[4]{\frac{6,7 \cdot 10^{-31}}{27}} = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{OH}^-} = 3 \cdot 1,25 \cdot 10^{-8} = 3,75 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Через значення концентрації гідроксид-іонів C_{OH^-} і іонний добуток води $K_{\text{в}}$, який за сталої температури є величиною сталою для чистої води і розбавлених розчинів електролітів, можна визначити концентрацію іонів гідрогену C_{H^+} і рН-гідратоутворення:

$$K_{\text{в}} = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}; \quad C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{в}}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{H}^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3,75 \cdot 10^{-8}} = 2,67 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{і } \text{pH}_{\text{гідратоутв}} = -\lg 2,67 \cdot 10^{-7} = 6,57$$

На рис. 4.8 вертикальна лінія рН-гідратоутворення поділяє області рН з одного боку утворення іонів Cr^{3+} і з другого — повного випадіння осаду гідроксиду хрому (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, початок осадження якого лежить при дещо нижчих рН.

Гідроксид хрому (III) має іонно-ковалентні зв'язки $\text{Cr}-\text{O}$ і належить до амфотерних гідроксидів.

Тому при виконанні окисно-відновних реакцій у лужних середовищах він здатний переходити у розчинні гідрокомплекси хрому (III), початок утворення яких відбувається за $\text{pH} > 12$, а повне розчинення осаду — за $\text{pH} \approx 15$ (рис. 4.8), табл. 4.6:



Таблиця 4.6

**Залежність потенціалів від рН сульфїтного і дихроматного
(хроматного) електродів при концентрації
потенціалвизначальних іонів (окрім іонів Н⁺),
1 моль/, T = 298 К**

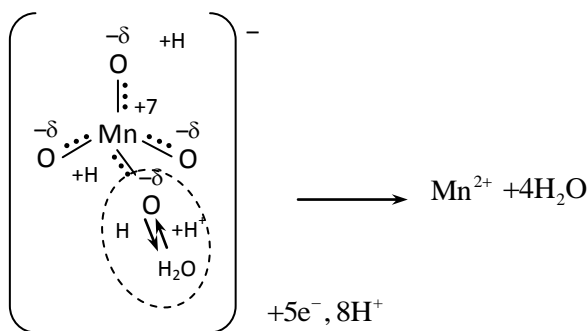
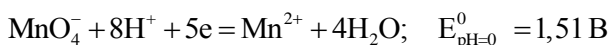
рН	Рівноважний електродний потенціал, В			
	Сульфїтний електрод		Дихроматний (хроматний) електрод	
	Кисле середовище E = 0,172 – – 0,1184 рН	Нейтральне і лужне середовище E = 0,1012 – – 0,0592 рН	Кисле середовище E = 1,33 – – 0,1381 рН	Нейтральне і лужне середовище E = 1,251 – – 0,0987 рН
0	0,172	–	1,330	–
2	–0,065	–	1,054	–
4	–0,302	–	0,778	–
6	–0,538	–	0,501	–
8	–	–0,575	–	0,462
10	–	–0,693	–	0,265
12	–	–0,812	–	0,067
14	–	–0,94	–	–0,131

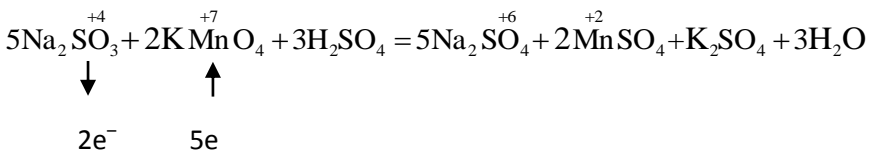
Наведена табл. 4.6 свідчить про значний вплив рН середовища на окисно-відновну спроможність реагентів, електродні рівноваги яких включають іони води (Н⁺ або ОН[–]) як потенціалвизначальні. Так, окисна здатність кисневмісних аніонів стає найвищою у сильнокислих розчинах і закономірно зменшується із зростанням рН. Це висуває необхідність з'ясування змісту

спостереженого явища на підставі формування уявлень щодо механізмів міжмолекулярних взаємодій у реакційних системах.

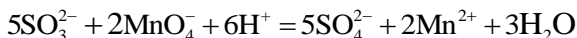
Можна вважати, що у кислих середовищах іони H^+ координуються по негативно поляризованих атомах кисню кисневмісних аніонів, послабляють їх ковалентний зв'язок з кислотоутворювачем і тим самим полегшують їх відщеплення від аніона з утворювачем молекул води.

Зниження загальної стійкості кисневмісних іонів у кислих розчинах сприяє їх переходу у прості іони та підвищенню окисної здатності. Наприклад, для тетраедричного перманганат-іону такий механізм можна передати схемою його відновлення у кислих розчинах до іона мангану (II) за електродним рівнянням:

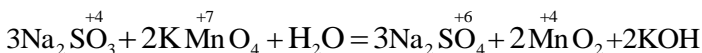
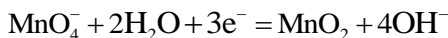




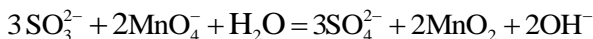
іонна форма рівняння:



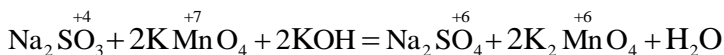
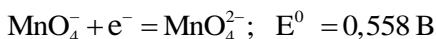
У нейтральних середовищах навколо аніонів MnO_4^- координуються полярні молекули води і значно слабкіше ніж іони H^+ девормують та знижують стійкість аніонів-окисників. Тому за цих умов окисна здатність перманганат-іонів зменшується і відщеплення зазнає тільки частина атомів кисню з утворенням MnO_2 :



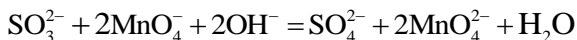
іонна форма рівняння:



У сильнолужних середовищах OH^- -іони навпаки сприяють зміцненню ковалентних зв'язків $\text{Mn}-\text{O}$ та підвищенню стійкості кисневмісних аніонів. Унаслідок цього відновлення MnO_4^- відбувається тільки до манганат-іону MnO_4^{2-} :

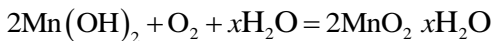


іонна форма рівняння:

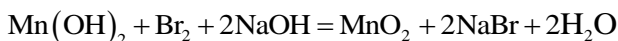


У згоді зі сказаним, продукти відновлення перманганат-іону окиснюються у зворотному напрямку тим легше, чим більше

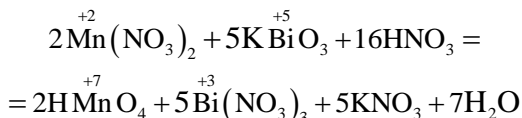
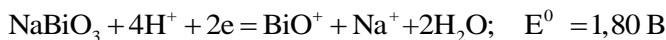
лужним є середовище. Про це свідчить зменшення електродних потенціалів відповідних напівреакцій. Так, вологий гідроксид мангану (II) поступово окиснюється киснем повітря до гідратованого оксиду мангану (IV):



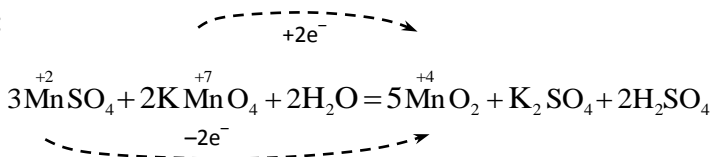
а у лужному середовищі — миттєво бромом:



Разом із цим, у нейтральному та кислому середовищах солі мангану (II) є стійкими проти зазначених окисників і можуть окиснюватися тільки дуже сильними окисниками типу PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KBiO_3 до сполук мангану (VII):



У середовищах, близьких до нейтрального, перебігає реакція окиснення солей мангану (II) перманганатом до похідних мангану (IV), які є найбільш стійкою формою сполук елемента за даних умов:



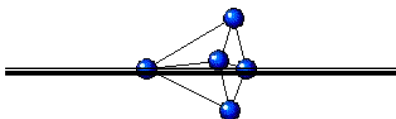
Подібна картина спостерігається і у разі кисневмісних сполук хрому та багатьох інших елементів.

Отже, підвищення кислотності розчинів сприяє зменшенню стійкості кисневмісних аніонів-окисників та полегшенню їх трансформації у частково або повністю безкисневий катіон атома

кислотоутворювача з меншим його ступенем окиснення. Відповідно до цього при зменшенні рН середовища відбувається зростання їх окисної спроможності.

Навпаки, якщо окисно-відновна реакція супроводжується приєднанням атомів кисню до атомів відновника з утворенням кисневмісних аніонів, то відновна здатність таких речовин зростає при переході до лужних середовищ, оскільки джерелом атомів кисню є іони OH^- .

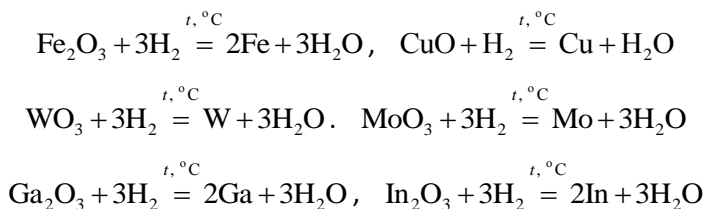
Сказане також пояснює вплив рН середовища на напрямок перебігу окисно-відновних взаємодій та утворені продукти.

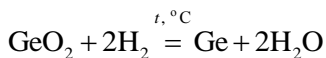


4.9. Елементотермічні реакції окиснення-відновлення

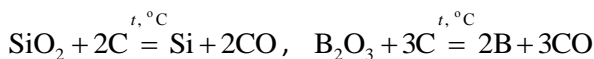
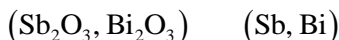
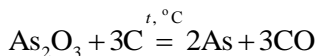
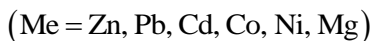
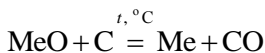
Зміст таких реакцій полягає у відновленні сполук одних елементів до їх простих речовин іншими простими речовинами за високих температур. Термічні процеси поширені у лабораторній практиці та промисловості, де вони складають основу пірометалургійних методів добування металів та неметалів. До поширених відновників належать водень, вугілля, силіцій, активні метали тощо.

У більшості випадків відновленню піддають оксиди елементів. Наприклад, для добування чистих простих речовин застосовують воднетермічні методи:

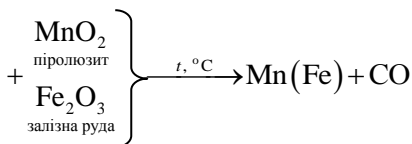
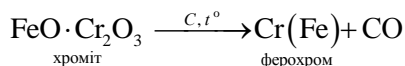




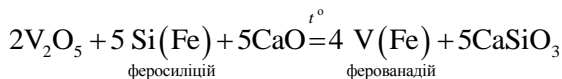
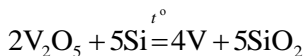
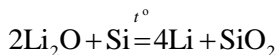
Вуглетермічні процеси використовуються при виробництві цинку, плюмбуму, кадмію, кобальту, нікелю, магнію, елементів підгрупи арсену (As, Sb, Bi), силіцію, бору та ін.:

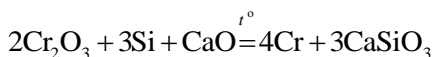


На основі вуглетермії добувають ряд важливих феросплавів, наприклад, ферохром, фероманган:

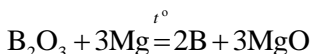
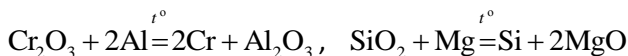


Силіцій застосовують як відновник при добуванні ряду металів та їх феросплавів:



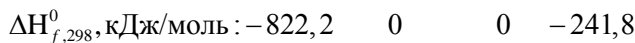
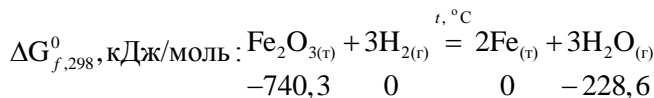


Металотермічні методи відновлення оксидів базуються на використанні таких активних металів, як Mg (магнійтермія) Al (алюмотермія), натрію, кальцію тощо:



Для визначення умов виконання термохімічних реакцій слід виходити з того, що їх мимовільний перебіг відбувається при зменшенні енергії Гіббса системи, тобто при $\Delta G < 0^-$.

Наприклад, необхідно знайти температурний режим водне-термічного процесу добування заліза з його оксиду (під формулами речовин наведені їх термодинамічні характеристики):



Спочатку визначимо, чи термодинамічно можливим є мимовільний перебіг цього процесу за стандартних умов ($T = 298,15$ К, $p = 101325$ Па), тобто ΔG_{298}^0 .

Для цього скористаємося довідковими даними по стандартним енергіям Гіббса утворення учасників реакцій

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= 3\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}) - \Delta G_{f,298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}) = \\ &= 3(-228,6) - (-740,3) = 54,5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Оскільки $\Delta G_{298}^0 > 0$, то реакція відновлення Fe_2O_3 воднем за температури $T = 298 \text{ K}$ мимовільно не перебігатиме.

Разом із цим, можна припустити, що процес стане термодинамічно можливим за підвищених температур. Для цього врахуємо, що ΔG реакцій залежать від температури, і ці чинники зв'язані між собою рівняннями Гіббса

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

Задача полягає в тому, що на підставі обчислення величини зміни ентальпії (ΔH_{298}^0) і ентропії (ΔS_{298}^0) системи, наближено оцінюється температура, вище якої починає виправдовуватися термодинамічний критерій мимовільного перебігу будь-якої хімічної реакції, тобто коли ΔG почне набувати від'ємних значень $\Delta G < 0$:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \left(3\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) \right) - \left(\Delta H_{f,298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_{3(r)}) \right) = \\ &= 3(-241,8) - (-822,2) = 96,8 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= \left(3S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) + 2S_{298}^0(\text{Fe}) \right) - \left(S_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_{3(r)}) + 3S_{298}^0(\text{H}_2) \right) + = \\ &= (3 \cdot 188,7 + 2 \cdot 27,15) - (87,4 + 3 \cdot 130,6) = \\ &= 141,2 \text{ Дж/К, або } 0,1412 \text{ кДж/К.} \end{aligned}$$

Тоді рівняння Гіббса набуде конкретного для реакції, що розглядається, вигляду:

$$\Delta G = 96,8 - T \cdot 0,1412,$$

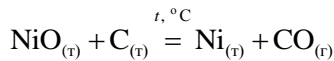
а температура, вище якої ΔG почне набувати від'ємних значень і реакція буде відбуватися мимовільно, становитиме:

$$T > \frac{96,8}{0,1412} = 685 \text{ K}$$

Характер систематичної залежності $\Delta G - T$ наочно ілюструє її графічна форма (рис. 4.9):

T, K	400	600	800	1000	1200
$\Delta G, \text{кДж}$	40,32	12,01	-16,06	-44,40	-72,64

Під час добування нікелю його оксид, отриманий окисненням природного сульфїду, відновлюють у пірометалургїчному процесї вуглетермічним методом:



По аналогїї з попереднім прикладом визначимо температурні умови мимовільного перебігу реакції:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_{(r)}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{NiO}_{(r)}) = \\ &= -110,52 - (-239,7) = 129,18 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= (S_{298}^0(\text{Ni}_{(r)}) + S_{298}^0(\text{CO}_{(r)})) - (S_{298}^0(\text{NiO}_{(r)}) + S_{298}^0(\text{C})) = \\ &= (29,9 + 197,54) - (37,99 + 5,74) = 183,71 \text{ Дж/К, або } 0,1837 \text{ кДж/К} \\ \Delta G &= 129,18 - T \cdot 0,1837 \end{aligned}$$

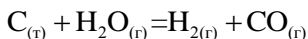
Тодї температура, вище якої починає мимовільно відбуватися реакція вуглетермічного відновлення $\text{NiO} (\Delta G < 0)$, становитиме:

$$T > \frac{129,18}{0,1837} = 703 \text{ K}$$

Нижче графічно наведена залежність $\Delta G - T$, де визначається область температур мимовільного перебігу реакції (рис. 4.9):

T, K	400	600	800	1000	1200
$\Delta G, \text{кДж}$	55,70	18,96	-17,78	-54,52	-91,26

Під час добування «водяного газу» розжарені вугілля обробляють водяною парою:



За помірних температур реакція не відбувається і потребує нагрівання. Визначимо температурні умови виконання процесу:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{f,298}^0(CO_{(r)}) - \Delta H_{f,298}^0(H_2O_{(r)}) = \\ &= -110,52 - (-241,8) = 131,28 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= (S_{298}^0(H_{2(r)}) + S_{298}^0(CO_{(r)})) - (S_{298}^0(C_{(r)}) + S_{298}^0(H_2O_{(r)})) = \\ &= (130,6 + 197,54) - (5,74 + 188,7) = 133,7 \text{ Дж/К, або } 0,1337 \text{ кДж/К} \end{aligned}$$

Рівняння Гіббса набуває вигляду:

$$\Delta G = 131,28 - T \cdot 0,1337$$

Обчислимо наближені значення ΔG для різних температур:

T, K	400	600	800	1000	1200	1400
ΔG , кДж	77,8	51,06	24,32	-2,42	-28,76	-55,90

За рівнянням Гіббса процес пароводяної конверсії стає термодинамічно можливим за температури: $T > \frac{131,28}{0,1337} = 982 \text{ K}$.

Такий самий результат показує графічна залежність $\Delta G - T$ (рис. 4.9).

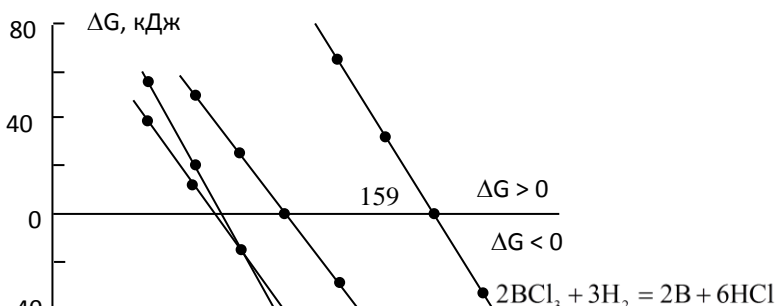
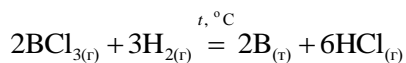


Рис. 4.9. Залежність енергії Гіббса позначених елементотермічних реакцій від температури

Поряд з розглянутими вище процесами добування простих речовин шляхом високотемпературного відновлення їх оксидів застосовують також галогеніди та інші похідні елементів.

Принципова можливість і умови виконання процесів можна визначити таким чином.

Наприклад, чистий кристалічний бор добувають воднетермічним відновленням його галогенідів воднем;



Для визначення області температур існування від'ємних значень ΔG розглянемо залежність $\Delta G - T$ за рівнянням Гіббса

($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) на підставі обчислень для даної реакції величин зміни ентальпії та ентропії:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 6\Delta H_{f,298}^0(\text{HCl}_{(r)}) - 2\Delta H_{f,298}^0(\text{BCl}_{3(r)}) = \\ &= 6(-91,8) - 2(-403,8) = +256,8 \text{ кДж} \\ \Delta S_{298}^0 &= (2S_{298}^0(\text{B}_{(r)}) + 6S_{298}^0(\text{HCl}_{(r)})) - (2S_{298}^0(\text{BCl}_{3(r)}) + 3S_{298}^0(\text{H}_{2(r)})) = \\ &= (2 \cdot 5,8 + 6 \cdot 186,8) - (2 \cdot 289,5 + 3 \cdot 130,52) = 161,84 \text{ Дж/К}, \\ &\text{або } 0,16184 \text{ кДж/К} \end{aligned}$$

Тоді рівняння Гіббса набуває вигляду:

$$\Delta G = 256,8 - T \cdot 0,16184$$

Величина ΔG буде набувати від'ємних значень і спричиняти мимовільний перебіг реакції воднетермічного відновлення хлориду бору за температури:

$$T > \frac{256,8}{0,16184} = 1586 \text{ К}$$

Саме така температура використовується у технічному процесі ($t = 1200$ °С). Наочну інформацію щодо залежності $\Delta G - T$ дає графік (рис. 4.9):

$T, \text{ К}$	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$\Delta G, \text{ кДж}$	192,06	159,7	127,33	94,96	62,59	30,22	-2,14	-34,51	-66,88

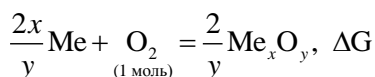
На рис. 4.9 горизонтальна лінія $\Delta G = 0$ розмежує області термодинамічної можливості $\Delta G < 0$ і неможливості $\Delta G > 0$ мимовільного перебігу досліджуваної реакції за різних температур. Разом з цим, як було зазначено раніше, термодинаміка розглядає лише можливість скоєння події і нічого не говорить про швидкість переходу від вихідних речовин до продуктів.

З цих причин на практиці часто використовують дещо більш високі температури для забезпечення необхідної для виробництва швидкості реакції.

Реакції елементотермічного відновлення оксидів або інших похідних елементів відбуваються мимовільно коли утворюється більш стійка, ніж вихідна сполука (оксид, галогенід тощо). Тобто елемент, який утворює більш стійку речовину, порівняно з вихідною, може розглядатися як потенціальний відновник у термохімічних процесах.

Кількісно стійкість сполуки визначається енергією Гіббса її утворення: вона є тим стійкішою чим сильніше зменшується енергія Гіббса при її утворенні з простих речовин.

При співставленні величин енергії Гіббса утворення вихідної і кінцевої сполуки (наприклад, оксиду, галогеніду або ін.) необхідно обов'язково враховувати стехіометричні коефіцієнти реакції елементотермічного відновлення. Це досягається тим, що рівняння зменшення енергії Гіббса під час утворення вихідної і кінцевої сполуки (оксидів, галогенідів та ін.) із простих речовин виконують за наведеним нижче загальним рівнянням, яке віднесено до 1 моль спільного реагенту (O_2 , H_2 тощо):



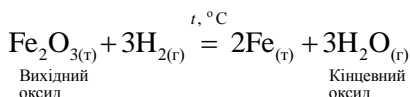
Тоді критерієм мимовільного перебігу реакції елементотермічного відновлення вихідної сполуки простою речовиною іншого елемента стає нерівність між енергіями Гіббса утворення вихідного і кінцевого оксидів (галогенідів), обчисленими за стехіометрією наведеного загального рівняння:

$$\Delta G_{(\text{утв. вих. оксиду})} > \Delta G_{(\text{утв. кінц. оксиду})}$$

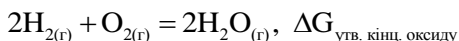
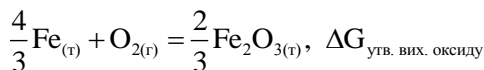
Отже, у таких випадках вихідний оксид (галогенід) можна відновити простою речовиною другого елемента, оскільки

утворення сполуки останнього супроводжується більшим зменшенням енергії Гіббса, ніж вихідної.

Для прикладу застосування цього методу визначимо температурні умови використання водню для добування заліза шляхом відновлення його оксиду за рівнянням:



Рівняння утворення вихідного і кінцевого оксидів, віднесених до 1 моль спільного реагенту — O_2 , мають вигляд:



Зміст вирішення задачі полягає у знаходженні залежностей енергій Гіббса утворення вихідного і кінцевого оксидів за рівняннями віднесеними у 1 моль O_2 , від температури з використанням рівняння Гіббса: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$:

1) залежність $\Delta G_{\text{утв. вих. оксиду}} - T$:

$$\Delta H = \frac{2}{3} \Delta H_{f,298}^0 (\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})}) = \frac{2}{3} (-822,2) = -548,1 \text{ кДж}$$

$$\Delta S = \frac{2}{3} S_{298}^0 (\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})}) - \left(\frac{4}{3} S_{298}^0 (\text{Fe}_{(\text{r})}) + S_{298}^0 (\text{O}_{2(\text{r})}) \right) =$$

$$= \frac{2}{3} 87,4 - \left(\frac{4}{3} \cdot 27,15 + 205,4 \right) = -183,33 \text{ Дж/К, або } 0,183 \text{ кДж/К}$$

$$\Delta G_{\text{утв. вих. оксиду}} = -548,1 + T \cdot 0,183$$

Таблиця для побудови графіку (рис. 4.10):

T, К	300	500	1000	1500	2000
------	-----	-----	------	------	------

$\Delta G_{\text{утв. вих. оксиду}}, \text{кДж}$	-493,2	-456,6	-365,1	-273,6	-182,1
--	--------	--------	--------	--------	--------

2) залежність $\Delta G_{\text{утв. кінц. оксиду}} - T$

$$\Delta H = 2\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) = 2(-241,8) = -483,6 \text{ кДж}$$

$$\Delta S = 2S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) - (2S_{298}^0(\text{H}_{2(r)}) + S_{298}^0(\text{O}_{2(r)})) =$$

$$= (2 \cdot 130,6 + 205,4) = -88,84 \text{ Дж/К, або } 0,0888 \text{ кДж/К}$$

$$\Delta G_{\text{утв. кінц. оксиду}} = -483,6 + T \cdot 0,0888$$

Таблиця для побудови графіку (рис. 4.10):

$T, \text{К}$	300	500	1000	1500	2000
$\Delta G_{\text{утв. кінц. оксиду}}, \text{кДж}$	-456,9	-480,23	-394,8	-350,4	-306,0

На рис. 4.10 можна побачити, що зазначений термодинамічний критерій мимовільного перебігу термохімічної реакції відновлення оксиду феруму (III) воднем починає виправдовуватися за температури $T > 700 \text{ К}$, що узгоджується з обчисленнями за попереднім методом.

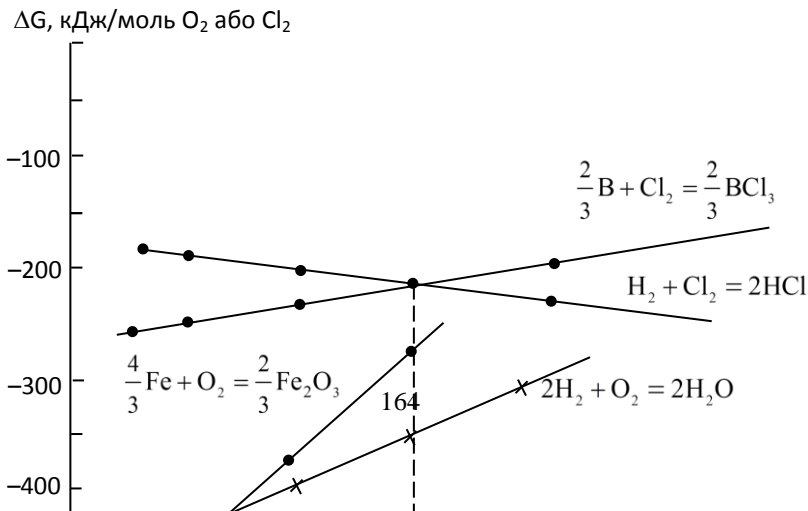
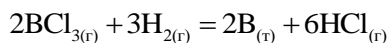
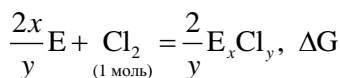


Рис. 4.10. Залежність енергії Гіббса утворення оксидів і хлоридів елементів (на 1 моль спільних реагентів O₂ або Cl₂ від температури

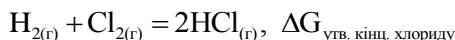
Виконаємо подібні розрахунки для реакції відновлення хлориду бору воднем:



Загальну формулу рівняння утворення вихідного і кінцевого хлоридів, віднесену до 1 моль спільне реагенту — Cl₂, можна подати як:



Тоді для утворення вихідного і кінцевого хлоридів загальне рівняння набуде вигляду:



Залежності $\Delta G_{\text{утв. вих. хлориду}} - T$ і $\Delta G_{\text{утв. кінц. хлориду}} - T$ отримаємо за рівнянням Гіббса на підставі попереднього обчислення зміни ентальпій і ентропій реакцій, віднесених до 1 моль Cl_2 .

1) залежність $\Delta G_{\text{утв. вих. хлориду}} - T$:

$$\Delta H = \frac{2}{3} \Delta H_{f,298}^0 (\text{BCl}_{3(r)}) = \frac{2}{3} (-403,8) = -269,2 \text{ кДж}$$

$$\Delta S = \frac{2}{3} S_{298}^0 (\text{BCl}_{3(r)}) - \left(\frac{2}{3} S_{298}^0 (\text{B}_{(r)}) + S_{298}^0 (\text{Cl}_{2(r)}) \right) = \frac{2}{3} \cdot 289,5 - \left(\frac{2}{3} \cdot 5,8 + 222,9 \right) = -33,77 \text{ Дж/К, або } 0,03377 \text{ кДж/К}$$

Тоді рівняння Гіббса стосовно вихідного хлориду буде (рис. 4.10):

$$\Delta G_{\text{утв. вих. хлориду}} = -269,2 + T \cdot 0,03377$$

$T, \text{ К}$	300	500	1000	1500	2000
$\Delta G_{\text{утв. вих. хлориду}}, \text{ кДж}$	-259,07	-252,31	-235,43	-218,54	-201,66

2) залежність $\Delta G_{\text{утв. кінц. хлориду}} - T$:

$$\Delta H = 2\Delta H_{f,298}^0 (\text{HCl}_{(r)}) = 2(-91,8) = -183,6 \text{ кДж}$$

$$\Delta S = 2 S_{298}^0(\text{HCl}_{(г)}) - (S_{298}^0(\text{H}_{2(г)}) + S_{298}^0(\text{Cl}_{2(г)})) =$$

$$= 2 \cdot 186,8 - (130,52 + 222,9) = 20,18 \text{ Дж/К, або } 0,02018 \text{ кДж/К}$$

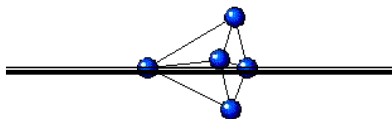
Тоді рівняння Гіббса стосовно кінцевого хлориду буде (рис. 4.10): $\Delta G_{\text{утв. кінц. хлориду}} = -183,6 - T \cdot 0,02018$.

$T, \text{ К}$	300	500	1000	1500	2000
$\Delta G_{\text{утв. кінц. хлориду}}, \text{ кДж}$	-189,65	-193,69	-203,78	-213,87	-223,96

На рис. 4.10 можна побачити, що до температури $T \cong 1500 \text{ К}$ відновлення BCl_3 за допомогою H_2 термодинамічно неможливе. Тільки після взаємного перетинання прямих $\Delta G_{\text{утв. вих. хлориду}} - T$ і $\Delta G_{\text{утв. кінц. хлориду}} - T$ за температури $T > 1500 \text{ К}$ починає виправдовуватися критерій:

$$\Delta G_{\text{утв. вих. хлориду}}(\text{HCl}) < \Delta G_{\text{утв. кінц. хлориду}}(\text{BCl}_2)$$

4.10. Окисно-відновні процеси під час електролізу



Електроліз визначається як сукупність окисно-відновних процесів, які перебігають на електродах при пропусканні постійного електричного струму через розчини або розплави електролітів.

Електрохімічні процеси широко застосовуються в лабораторній та промисловій практиці для добування та очищення великого асортименту речовин і становлять основу електрометалургії. Так, електролізом розплавів добувають активні лужні та лужноземельні метали, алюміній, багато d - та f -елементів.

Гідроелектрохімічні виробництва, які полягають в електролізі розчинів речовин (з розчинними анодами), застосовують для електрохімічного очищення (рафінування) технічних металів, наприклад міді, отриманої у пірометалургійних виробництвах, нікелю, золота, срібла, мангану тощо, а також для екстроекстракції, спрямованої на катодне виділення і очищення металів з розчинів їх солей (з нерозчинними анодами). Електролізні технології поширені у процесах електроосадження металів і сплавів (гальваностегія), а також виготовлення точних металічних копій (гальванопластика).

Завдяки ефективності електрохімічних процесів і високим виходом чистих продуктів вони застосовуються для промислового отримання багатотонажних продуктів, таких як H_2 , O_2 , Cl_2 , $NaClO$, $NaClO_3$, $NaClO_4$ тощо. Показана доцільність використання таких процесів для цілеспрямованого перетворення органічних речовин на електродах, у тому числі, для технологій регенерації окисних відпрацьованих технологічних рідин.

Джерелами постійного струму слугують акумулятори і випрямлячі. Електричний струм у металічних провідниках (провідники I роду) зумовлений спрямованим рухом електронів, а у розчинах електролітів (провідники II роду) — рухом іонів: катіони переміщуються до негативно зарядженого електрода — катода, який приєднується металічним провідником до від'ємного полюсу зовнішнього джерела струму, аніони до позитивно зарядженого — аноду, з'єднаному з додатним полюсом джерела струму. Катодний процес електролізу полягає у відновленні (приєднанні електронів) частинок (катіонів або молекул) розчинів або розплавів електролітів.

Анодний процес перебігає на аноді, який має позитивний заряд, на ньому окиснюються (віддають електрони) аніони або молекули. Катодний і анодний процеси спряжені між собою —

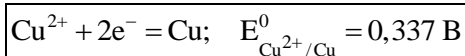
кількість електронів, які приймають частинки на катоді при їх відновленні, дорівнює кількості електронів, які віддають інші частинки під час їх окиснення на аноді. У разі складних розчинів або розплавів електролітів послідовність реакції на електродах під час електролізу визначається їх окисно-відновною здатністю. На катоді, у першу чергу, відновлюються більш сильні окисники, які мають більші значення потенціалів. На аноді передусім окиснюються аніони або молекули, які належать до сильніших відновників з меншими електродними потенціалами. При використанні водних розчинів необхідно розглядати з таких самих позицій можливість відновлення (на катоді) і окиснення (на аноді) молекул води.

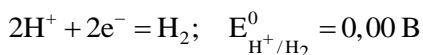
Необхідно також аналізувати можливість окиснення і розчинення під час електролізу металу самого аноду (за винятком інертних електродних матеріалів типу платини або графіту).

Тому, для визначення основних процесів, які повинні перебігати на електродах, записують усі можливі реакції відновлення на катоді та окиснення на аноді і характеризують їх відповідними електродними потенціалами, враховуючи також розчинник і метал аноду. Наприклад, купрум добувають високотемпературним окисненням його природних сульфідів. Технічний металургійний метал має недостатню чистоту (близько 1 % домішок сторонніх металів — нікелю, цинку, бісмуту, срібла, золота та ін.).

Тому для виробництва міді, що містить не більш як 0,05 % домішок, її піддають електрохімічному очищенню (рафінуванню), використовуючи розчин сульфату купруму, який містить сульфатну кислоту і аноди з технічної міді (рис. 4.11). Проаналізуємо електрохімічні процеси, які можливі на катоді і на аноді при пропусканні через систему постійного струму.

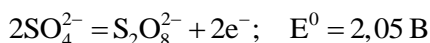
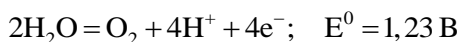
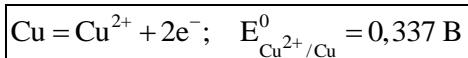
Можливі реакції на катоді (–):





Порівняння потенціалів цих реакцій показує, що Cu^{2+} -іони є більш сильними окисниками, порівняно з H^+ -іонами, оскільки їм відповідає більший потенціал. Тому вони у першу чергу будуть відновлюватися на катоді до металічного стану. Слід зазначити, що у разі, коли концентрації потенціалвизначальних іонів сильно відрізняються від 1 моль/л, то необхідно коригувати значення електродних потенціалів напівреакцій з використанням рівняння Нернста.

Можливі реакції на аноді (+):



Металічна мідь (матеріал аноду) характеризується меншим потенціалом, ніж інші компоненти системи (H_2O і SO_4^{2-}) і тому є серед них сильнішим відновником. У ході електролізу метал аноду буде окиснюватися і виступати постачальником іонів Cu^{2+} у розчин (електроліз з розчинним анодом).

Отже, анодною реакцією буде окиснення мідного розчинного аноду (технічний метал), а катодною — відновлення катіонів купруму до металу, що забезпечує його очищення.

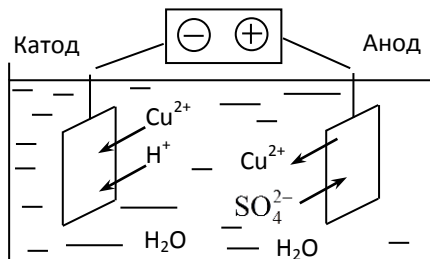
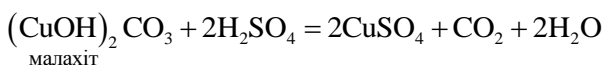
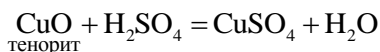
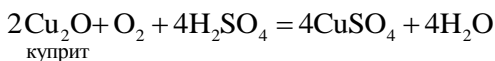


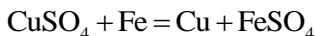
Рис. 4.11. Принципова схема електролізера для електролізу сульфатнокислого розчину CuSO_4

Слід ураховувати, що при рафінуванні металів з технічними розчинними анодами здатні окиснюватися і перебігати у розчин також катіони металів-домішок, які мають менші, ніж основний метал електродні потенціали і належить до більш сильних відновників. У разі рафінування міді такими домішками є нікель, цинк, кобальт, залізо та ін. З другого боку, з цих самих причин катіони металів-домішок майже не виділяються на катоді, де відбувається процес відновлення більш сильних окисників — катіонів купруму, а накочуються у розчині. Навпаки, більш благородні метали, наприклад аргентум ($E_{\text{Ag}^*/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$) за потенціалів розчинення міді не окиснюються і утворюють відхід-анодний шлам, який збагачують і використовують як розчинний анод для електрохімічного добування аргентуму. Для отримання міді застосовують також оксигенвмісну природну сировину, яку розчиняють у сульфатній кислоті і утворений розчин сульфату купруму (II) піддають електролізу.

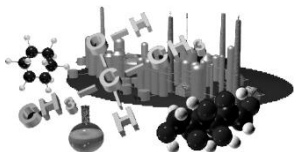


Виділення міді з її сульфату виконують також методом гідрометалургії — хімічним відновленням доступними іншим

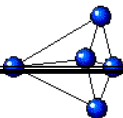
металами з меншими потенціалами, наприклад, залізними ошурками:



Розділ 5



ОСНОВНІ ЛАБОРАТОРНІ ОПЕРАЦІЇ



5.1. Миття хімічного посуду

Спосіб миття посуду у кожному окремому випадку вибирається з урахуванням властивостей забруднень, їх здатності розчинятися у воді і розчинах, окиснюватися поширеними окисниками з утворенням легкорозчинних речовин, відмиватися з поверхні хімічного посуду розчинами поверхнево-активних речовин, дією механічного тертя тощо.

Якщо ємності й устаткування не забруднені жирами, смолами та іншими нерозчинними у воді речовинами, для їх миття використовують воду (кімнатної температури або тепло). Скляний посуд вважається чистим, якщо вода легко стікає з його поверхні з утворенням на ній рівномірної плівки. За необхідності застосовують щітки та йоржі, після чого декілька разів

ополоксують дис-тильованою водою. Значно кращі результати досягаються при використанні струменя водяної пари. Пропарювання посуду — завершальна стадія його миття (рис. 5.1).

Для миття посуду часто використовують різні миючі засоби або підкислені чи

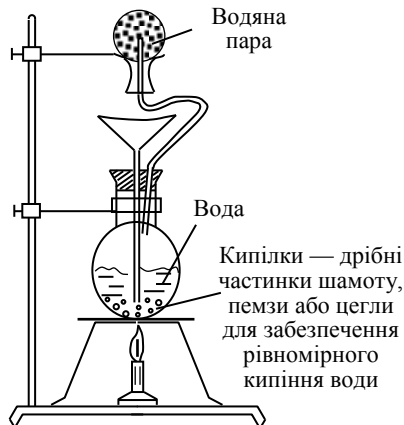


Рис. 5.1. Простіше устаткування для миття посуду парою води

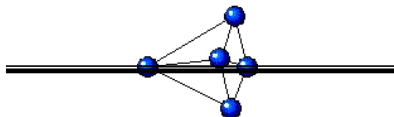
підлучені розчини для поліпшення переходу забруднень у воду.

Для миття посуду, забрудненого мінеральними олівами, нафтопродуктами та іншими нерозчинними у воді органічними речовинами, використовують органічні розчинники (спирти, ацетон, чотирихлористий карбон, петролейний етер, гексан, бензин, гас та ін.). Після цього поверхні ополіскують спиртом, а дали змивають водою. Роботи з органічними розчинниками обов'язково виконують у витяжній шафі за відсутності відкритого полум'я та не допускають їх попадання на шкіру.

У лабораторній практиці для миття посуду отримало поширення «хромово суміші», яку готують розчиненням дихромату калію (9,9 г) у концентрованій сульфатній (сірчаній) кислоті (100 мл). Зміст дії «хромової суміші» полягає в окиснювальній деструкції речовин забруднення і переводу їх у розчинний стан. «Хромову суміш» використовують багаторазово і кожного разу її зливають у склянку для зберігання доти, доки колір розчину не перейде від темно-оранжевого ($K_2Cr_2O_7$) до темно-зеленого ($Cr_2(SO_4)_3$).

«Хромову суміш» звичайно застосовують на завершальних стадіях миття сухого посуду, який після цього ретельно промивають водопровідною та дистильованою водою.

5.2. Зважування



Для визначення маси наважок речовин у лабораторній практиці застосовують механічні терези — технічні (точність до 1–2 г), технохімічні (точність до 0,01 г) і аналітичні (точність до 0,0002 г), а також електронні, до яких надають відповідну інструкцію.

Терези розміщують на масивних столах або полицях і перед початком зважування приводять у робочий стан. Їх горизонтують за допомогою ніжок-гвинтиків і виставляють нуль на шкалі зважування. У механічних терезах повертають ручку аретира по годинниковій стрільці (відкривають аретир) і спостерігають коливання шальок. Якщо терези справні, стрілка повинна відхилитися від нульової позначки на однакову кількість поділок в один та другий

бік (у протилежному випадку терези регулюють за допомогою гвинтиків на їх плечах, а у аналітичних терезів ще й оптичним коректором).

Аналітичні терези уміщені у скляний футляр, у якому стінки відкриваються. Для гальмування коливань коромисла у них використовують демпфери — порожні алюмінієві циліндри, які вміщені один в одному. Для освітлення шкали аналітичних терезів застосовують систему, яка підмикається до мережі змінного струму 220 В.

Зважувану речовину уміщують на ліву шальку терезів у тарованому посуді (годинниковому склі, бюксі, склянці) або на листочках (човниках) чистого гладенького паперу за кімнатної температури. Забороняється ставити на шальку мокрі, брудні та гарячі предмети. Особливо це стосується лугів, кислот та сполук з підвищеними агресивністю та токсичністю.

Під час роботи з речовинами, які створюють задимлення або мають неприємний запах, використовують витяжні шафи.

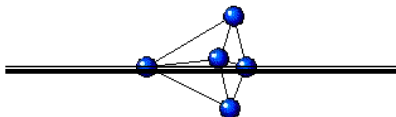
До терезів надається набір різноважок. Їх треба брати пінцетом і ставити посередині правої шальки. Накладати і знімати різноважки речовини можна тільки при закритому аретирі.

Якщо маса різноважок більша за масу речовини, то необхідно закрити аретир і замінити їх на менші.

Предмет вважається зваженим, якщо відхилення стрілки праворуч і ліворуч від нульової позначки стане однаковим. Після цього закривають аретир і підраховують масу речовини.

Під час роботи на аналітичних терезах використовують тільки грамові гірки, які ставлять на праву шальку так, що їх маса становить дещо меншою за масу речовини. Далі при закритому аретирі повертанням великого лімбу поступово накладають кільцеві наважки, які мають розмірність — 0, 0,1, 0,2, 0,3, ..., 0,9 г, і кожного разу, відкрив аретир, перевіряють баланс терезів. Далі, якщо по-трібно, так само поступово накладають кільцеві наважки за допомогою обертання малого лімбу у межах сотих долів грама — 0, 0,01, 0,02, 0,03, ..., 0,09 г, доти, доки відхилення стрілки терезів буде знаходитися у межах мікрошкали (від +10 до -10).

Поширення отримали електронні терези, які є зручними для зважування з високою точністю.



5.3. Вимірювання об'єму рідин

Для наближеного визначення об'єму рідин використовують мірні циліндри та мензурки (рис. 5.2), для точного — мірні колби, піпетки, бюретки (рис. 5.3).

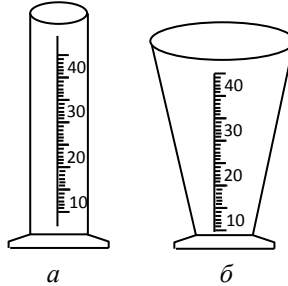
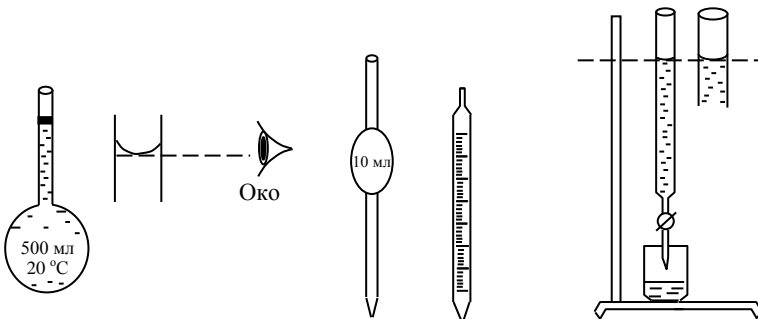


Рис. 5.2. Мірні циліндри (а) та мензурки (б)

Мірні циліндри — це скляні посудини з нанесеними на зовнішній поверхні поділками, які показують об'єм рідини в мілілітрах, мензурки — скляні посудини конічної форми з поділками.

Мірні колби — плоскодонні скляні посудини різної місткості. На їх горлі нанесена колова позначка, яка визначає рівень рідини, об'єм якої відповідає позначенням на колбі.

Звичайні піпетки (піпетки Мора) — скляні трубки невеликого діаметру з розширенням посередині, нижній кінець яких витягнутий до діаметру ~ 1 мм. Широко розповсюджені градуйовані піпетки (рис. 5.3). Для наповнення піпетки її нижній кінець опускають у рідину і затягують в об'єм за допомогою груші.



a
б
в
 Рис. 5.3. Мірні колби (*a*), піпетки (*б*) та бюретки (*в*)

Рідину набирають так, щоб вона піднялася на 2–3 см вище позначки і швидко закривають верхній отвір вказівним пальцем. Після цього послабляють прижим пальця і випускають зайвий об'єм рідини, щоб меніск нижньою кромкою став на один рівень з позначкою на піпетці.

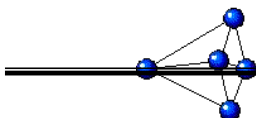
Піпетку переносять у приготований для рідини посуд, віднімають палець і дають рідині стекти на стінки приймача. По завершенні стікання рідини піпетку утримують ще протягом 5 с, при-тиснувши носиком до стінки посудини, повертаючи її навколо своєї осі. Не слід видаляти залишки рідини із піпетки видуванням або нагріванням.

Для вимірювання малих об'ємів рідини, використовують мікропіпетки місткістю 1, 2, 3 і 5 мл з поділками в 0,01 мл.

Бюретки — це скляні градуйовані трубки з відтягнутим нижнім кінцем і краном або гумовою трубкою, яка перекривається встановленою в неї скляною бусиною (рис. 5.3, *в*). Бюретки використовують для дозування точних об'ємів рідин. Їх заповнюють рідиною зверху через лійку з коротким кінцем.

Спочатку бюретку заповнюють рідиною вище верхньої поділки. Далі лійку видаляють і натисканням на скляну бусину або відкриванням крану, заповнюють розчином нижню частину бюретки до кінця її капіляра. Рівень рідини у бюретці установлюють на нульову позначку.

Під час роботи з засобами вимірювання об'єму рідин вони повинні знаходитися у вертикальному положенні, а вимірювана поверхня рідини — на рівні очей (рис. 5.3, *a*).



5.4. Визначення густини рідин

Густиною називають масу одиниці об'єму тіла:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ кг/м}^3 \text{ або г/см}^3,$$

де m — маса тіла; V — об'єм тіла.

Найчастіше застосовують величину відносної густини, яка визначається як відношення маси досліджуваної речовини за температури t_1 до маси рівного об'єму води за температури t_2 :

$$d_{t_2}^{t_1} = \frac{m_{t_1}(\text{речов.})}{m_{t_2}(\text{H}_2\text{O})} \quad V — \text{const}$$

Відносна густина — безрозмірна величини. Вона дорівнює відношенню густини речовини до густини дистильованої води:

$$d = \frac{\rho(\text{речов.})}{\rho(\text{H}_2\text{O})},$$

де $\rho(\text{речов.}) = \frac{m(\text{речов.})}{V(\text{речов.})}$ — густина даної речовини;

$\rho(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O})}$ — густина води.

Відносна густина залежить від температурних умов, за яких її знаходять. Тому завжди позначають індексами температуру, за якої вимірюють масу речовини $m_{t_1}^{(\text{речов.})}$ або її густину $\rho_{t_1}^{(\text{речов.})}$, а також температуру, за якої визначають масу рівного об'єму води $m_{t_2}^{(\text{H}_2\text{O})}$ або її густину $\rho_{t_2}^{(\text{H}_2\text{O})}$:

$$d_{t_2}^{t_1} = \frac{\rho_{t_1}^{(\text{речов.})}}{\rho_{t_2}^{(\text{H}_2\text{O})}}$$

Наприклад, відносна густина речовини d_4^{20} , це означає, що маса або густина цієї речовини (або розчину) знайдені за температури 20 °С, а маса рівного об'єму води або її густина — за температури 4 °С:

$$d_4^{20} = \frac{m_{20^\circ\text{C}}^{(\text{речов.})}}{m_{4^\circ\text{C}}^{(\text{H}_2\text{O})}} (V — \text{const}) \text{ або } d_4^{20} = \frac{\rho_{20^\circ\text{C}}^{(\text{речов.})}}{\rho_{4^\circ\text{C}}^{(\text{H}_2\text{O})}}$$

Зазначений випадок виразу відносної густини тіл найпоширеніший і часто наводиться у довідниках. Оскільки маса чистої води 1 см³ за 4 °С дорівнює $m_{4^\circ\text{C}}^{(\text{H}_2\text{O})} = 1$ г, а її густина $\rho_{4^\circ\text{C}}^{(\text{H}_2\text{O})} = 1$

г/см³, то відносна густина даного тіла, за тих самих умов, буде чисельно дорівнювати її густині.

Також часто наводяться показники за інших температурних умов, наприклад, d_{20}^{20} , тобто відносна густина даної рідини визначається порівняно з водою за температури 20 °С.

Відносна густина є сталою величиною для кожної речовини і для розчинів за даної температури. Тому вона належить до важливих фізико-хімічних характеристик рідких систем. Так, серед вуглеводнів відносна густина зростає зі збільшенням їх молекулярної маси і під час переходу від парафінів до олефінів, нафтенів та ароматичних сполук. Зростання густини спостерігається за підвищення концентрації розчинів і зменшення за збільшенням температури. Тому за значеннями відносної густини можна визначати концентрації розчинів.

Для експериментального визначення відносної густини рідин використовують два методи. За першим — співставляють масу досліджуваної рідини з масою рівного об'єму води (пікнометричний метод), за другим — шукану величину знаходять на основі «плавучості» пристроїв, глибина занурення яких у рідини залежить від її густини (ареометричний метод, метод спеціальних терезів тощо).

Для знаходження відносної густини рідин з високою точністю використовують пікнометри (рис. 5.4). Експериментальну роботу виконують у такій послідовності.

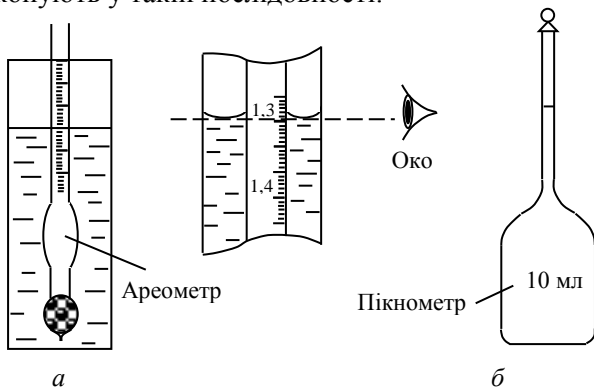


Рис. 5.4. Вимірювання відносної густини:
а — ареометр; б — пікнометр

Спочатку зважують на аналітичних терезах чистий сухий пікнометр і отримують сумарну масу пікнометру з повітрям. Далі його заповнюють свіжоприготованою дистильованою водою дещо вище позначки і доводять температуру до 20 °С за допомогою термостату протягом 30 хв. Зайву кількість воді вилучають стрічкою фільтрувального паперу, витирають пікнометр ззовні і зважують. Аналогічну дію з дослідженою рідиною, яку вносять у чистий сухий пікнометр. Як і попередньому випадку з водою, точну установку рівня рідини у пікнометрі до позначки, виконують після того, як його витримали протягом 30 хв у термостаті за температури 20 °С. Для обчислення відносної густини досліджуваної рідини (речовини або розчину) на підставі експериментальних даних з урахуванням поправки на фактор присутності повітря пропонується формула:

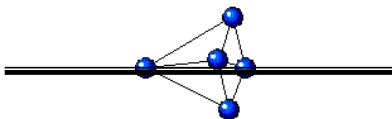
$$d_4^{20} = \frac{m_{20^\circ}(\text{речов.})}{N} + 0,0012,$$

де $m_{20^\circ}(\text{речов.})$ — різниця мас пікнометра з речовиною та з повітрям за 20 °С, г; N — водяне число пікнометра:

$$N = \frac{m_{20^\circ}(\text{пiкн.} + \text{H}_2\text{O}) - m_{20^\circ}(\text{пiкн.} + \text{пов.})}{0,9982 - 0,0012},$$

де $m_{20^\circ}(\text{пiкн.} + \text{H}_2\text{O})$ та $m_{20^\circ}(\text{пiкн.} + \text{пов.})$ — відповідно маса пікнометра з водою і повітрям за температури 20 °С, г; 0,9982 і 0,0012 — відповідно густина води і повітря за температури 20 °С, г/см³.

Для швидкого визначення відносної густини рідких тіл застосовують ареометри — скляні трубки, які у нижній частині заповнені свинцевими кульками, а у верхній — мають шкалу з поділками вимірюваної величини. У практиці користуються наборами ареометрів, які калібровані в одиниця відносної густини. Під час використання ареометрів досліджувану рідину уміщують у скляний циліндр, розмір якого відповідає розміру ареометру. Початковий рівень досліджуваної рідини у циліндрі має бути на кілька сантиметрів нижче за максимальний. Ареометр повинен розташовуватися у центрі циліндра і не торкатися його стінок. Після повного заспокоєння системи визначають на шкалі ареометра шукану відносну густину. Існують ареометри спеціального призначення — спиртометри, які показують відсотковий вміст спирту у водному розчині; лактометри — жирність молока тощо.



5.5. Вимірювання температури

Вимірювання температури необхідно для визначення таких важливих характеристик речовин, як температура їх фазових переходів (плавлення, кипіння, конденсації, сублімації), інтервалів термічної стійкості і розкладу та температур займання горючих сполук тощо, а також для організації та контролю за перебігом хімічних реакцій.

Шкали температур

1) Температуру за стоградусною шкалою виражають у градусах Цельсія, °C. За цією шкалою при нормальному тиску 101 325 Па лід плавиться за температури $t_{\text{пл (льоду)}} = 0,0^\circ\text{C}$, а вода кипить за температури $t_{\text{кип (води)}} = 100^\circ\text{C}$.

2) За міжнародною абсолютною шкалою температуру виражають у градусах Кельвіна, T , К. Нуль цієї шкали знаходиться на $273,15^\circ\text{C}$ нижче від нуля шкали Цельсія. Для переведення показань температури зі шкали Цельсія до шкали Кельвіна слід додати $273,15$ до температур, вищих за 0°C , або відняти від $273,15$, якщо температури у шкалі Цельсія менші за 0°C .

Наприклад, якщо $t = 0^\circ\text{C}$, то $T = 273,15\text{ К}$; $t = 25^\circ\text{C}$, то $T = 273,15 + 25 = 298,15\text{ К}$; $t = -10^\circ\text{C}$, то $T = 273,15 - 10 = 263,15\text{ К}$.

3) Інколи можна зустріти позначення температури у градусах Фаренгейта ($^\circ\text{F}$). У цій шкалі температура плавлення льоду становить 32°F , а температура кипіння води — 212°F . Отже, $1^\circ\text{F} = 0,5556^\circ\text{C}$.

Формула для переведення градусів Фаренгейта на градуси Цельсія має вигляд:

$$t = \frac{5}{9} (^\circ\text{F} - 32), ^\circ\text{C}.$$

Наприклад, температура кипіння води за шкалою Фаренгейта становить 212°F , тоді за шкалою Цельсія вона буде:

$$t_{\text{кип}}^{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5}{9}(212 - 32) = 100 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Температура плавлення льоду за шкалою Фаренгейта дорівнює 32°F , тоді:

$$t_{\text{пл}}^{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5}{9}(32 - 32) = 0 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Якщо температура становить 5°F , то за шкалою Цельсія вона буде дорівнювати:

$$t = \frac{5}{9}(5 - 32) = -15 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Вимірювання температури виконують за допомогою термометрів. Під час вимірювання температур вищих за 630°C їх називають *пірометрами*.

У лабораторній практиці найчастіше використовують дилатометричні термометри, принцип дії яких базується на залежності об'єму робочої рідини від температури:

1) ртутні термометри, призначені для вимірювання температур від -30°C ($t_{\text{кр}}^{(\text{Hg})} = -38,9^\circ\text{C}$) до $+360^\circ\text{C}$ ($t_{\text{кип}}^{(\text{Hg})} = 356,95^\circ\text{C}$). Вони градуйовані за шкалою Цельсія з різними

діапазонами вимірювання температури. Ртутний термометр являє собою скляний капіляр з резервуаром для ртуті;

2) для вимірювання температур, нижчих за -30°C , застосовують термометри, які заповнені не ртуттю, а органічними рідинами, які кристалізуються за значно нижчих температур. Для визначення температур у межах від -65°C до $+65^\circ\text{C}$ термометри заповнюють етиловим спиртом; від -90°C до 0°C — толуолом; від -180°C до $+20^\circ\text{C}$ — пентаном.

Температуру у дуже великому інтервалі можна вимірювати за допомогою термометрів опору (болومترів). Принцип їх дії полягає у залежності опору металевого дроту від температури. Термометри опору являють собою спіраль із платинового або іншого дроту, яка вміщена у кварцову трубку для захисту від дії речовин оточення і механічного руйнування.

Для вимірювання температури у лабораторній і промисловій практиці поширені термоелектричні термометри — термопари, у яких два різних провідника з'єднані одними кінцями між собою, а другими — з гальванометром (рис. 5.5).

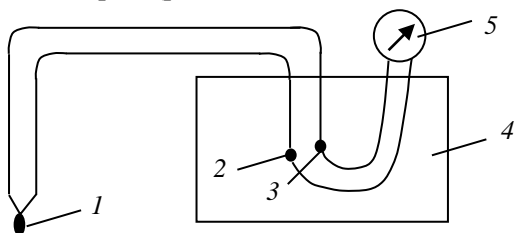


Рис. 5.5. Схема вимірювання температури термопарою:
1 — гарячий спай; 2, 3 — холодні кінці; 4 — термостат; 5 — гальванометр

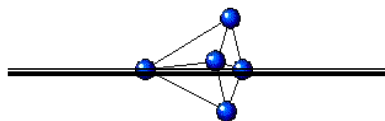
Під час нагрівання робочого спаю металів виникає термоелектрорушійна сила, величина якої пропорційна різниці температур між гарячим і холодним спаями.

Термопари градуують за відомими температурами плавлення чистих солей і металів шляхом будування кривої залежності «мілівольти — градуси».

Для термопар характерним є широкий діапазон вимірюваних температур в інтервалі від мінус 200 °С до 1000–1300 °С.

Хромель і алюмель — спеціально створені сплави. Перший з них — сплав на основі нікелю з додаванням 10 % Cr; 1 % Co; 0,3 % Fe; 0,2 % C; другий сплав також на основі нікелю але з додаванням 2% Al; 1 % Co; 2 % Mn; 1 % Si.

5.6. Нагрівання та охолодження



Нагрівання та охолодження належать до найпоширеніших лабораторних операцій. Процеси розчинення речовин, висушування, кристалізація, возгонка (сублімація), перегонка, плавлення, хімічні реакції тощо, потребують температурного регулювання.

У лабораторній практиці для нагрівання об'єктів поширеними є газові пальники різних конструкцій, які працюють на природному газі, та спиртівки (рис. 5.6).

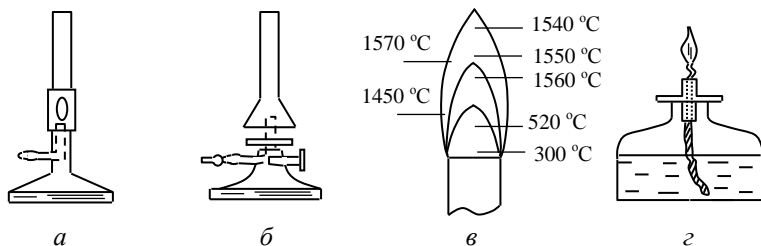


Рис. 5.6. Пальники:

- a* — газовий пальник Бунзена; *б* — газовий пальник Теклю;
в — розподіл температури у полум'ї газових пальників;
г — спиртовий пальник

Під час прямого застосування пальників не забезпечується рівномірність нагрівання. Для усунення цього недоліку використовують сітки та дірчасті насадки, які роздрібнюють полум'я і зменшують градієнти температури в ньому. Крім того, безпосереднє нагрівання можливо тільки у разі заснування термостійких сортів скла та негорючих речовин.

Для нагрівання і підтримання постійної температури середовища використовують нагрівальні бані. Теплоносіями у них слугують повітря, вода, органічні рідини, розчини або розплави солей, пісок, а також легкоплавкі металічні сплави (рис. 5.7).

Для нагрівання до 100 °C застосовують водяні бані, у яких температура підтримується електронагрівом або газовими пальниками (рис. 5.7). Електричні повітряні бані слугують для створення температур, вищих за 100 °C і близько до 250 °C.

Поширеними є органічні теплоносії масляних бань: парафін (до 300 °C), гліцерин (до 220 °C), нафтові оливи (до 300 °C) та ін.

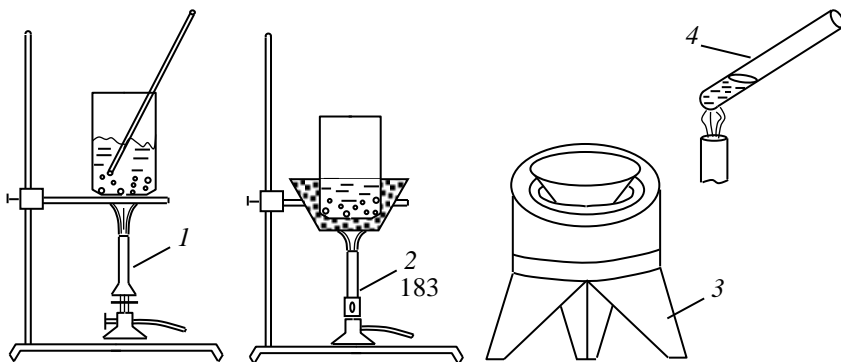


Рис. 5.7. Нагрівання:

- 1 — на азбестовій сітці; 2 — на піщаній бані;
3 — на водяній бані; 4 — на відкритому полум'ї

Для досягнення більш високих температур використовують бані на основі легкоплавких сплавів. Найчастіше — це сплав Вуда, який має температуру плавлення 65,5 °С, або сплав Розе з температурою плавлення ~94 °С. Температура плавлення сплавів залежить від їх складу. Так, сплав Вуда має вказану температуру плавлення, коли складається з чотирьох частин бісмуту, однієї частини кадмію, однієї частини олова, двох частин свинцю. Після закінчення роботи такі бані слід знімати і відставляти від скляного посуду до початку твердіння сплаву. Зазвичай максимальні температури таких бань не перевищують 350 °С унаслідок їх окиснення повітрям.

Для нагрівання об'єктів до високих температур (порядку 400 °С) і прокалювання речовин застосовують газові та електричні піщані бані (рис. 5.7).

У лабораторній практиці розповсюджені електричні колбонагрівачі з закритим нагрівальним елементом.

Для прожарювання, плавки та інших операцій, які потребують високої температури, використовують електричні муфельні печі (до 1000–1200 °С).

Для нагрівання реакційних трубок використовують трубчасті печі, у яких температура може сягати 1000–1200 °С, а її вимірювання виконують за допомогою термопар.

Часто при виконанні лабораторних робіт виникає необхідність охолодження речовин та реакційних середовищ, як при їх зберіганні, так і при виконанні хімічних реакцій та фазових переходів. Способи охолодження об'єктів залежать від необхідної температури, терміну охолодження, характеру операцій тощо.

Охолодження речовин і реакційних сумішей до кімнатної температури зазвичай виконують за допомогою водяних бань та холодильників. Для досягнення більш низьких температур

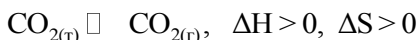
застосовують подрібнений лід та різні охолоджувальні суміші на його основі.

Найбільше поширення отримали охолоджувальні суміші і комбінації «лід–сіль». Ефекти, які спостерігаються під час змішування подрібненого льоду з електролітом, пояснюється так. У разі контакту електроліту з льодом спочатку виникає незначна кількість концентрованого розчину. Процес розчинення міцних кристалів електроліту супроводжується поглинанням теплоти (ендотермічний ефект) і тому зниженням температури.

Із другого боку, знижується температура кристалізації розчину, порівняно з чистою водою, що описано другим законом Рауля. Наявність низькозамерзального розчину викликає прискорення плавлення льоду, що також є ендотермічним процесом.

Кінцева температура суміші залежить від типу електроліту і від кількісного співвідношення компонентів (табл. 5.1).

Доступним охолоджувальним засобом є твердий CO_2 («сухий лід»). Він відбирає теплоту з навколишнього середовища за рахунок ендотермічної сублімації (возгонки) за температури мінус $78,8\text{ }^\circ\text{C}$:



Таблиця 5.1

Охолоджувальні суміші солей із льодом

Сіль	Маса солі на 100 г льоду	Температура, $^\circ\text{C}$
KCl	30	-11,1
NH_4Cl	25	-15,4
NH_4NO_3	45	-16,7
NaNO_3	50	-17,7
NaCl	33	-21,3
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	143	-54,9

Разом з цим, «сухий лід» недостатньо придатний для охолодження, оскільки при цьому не досягається хорошого контакту твердих частинок зі стінками посуду. Крім того його

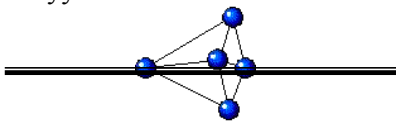
ефективність також погіршується внаслідок покриття ізолюючим шаром льоду води. Тому «сухий лід» використовують у сумішах з різними органічними розчинниками (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Охолоджувальні суміші органічних розчинників із «сухим льодом»

Органічний розчинник	Мінімальна температура, °C
Ацетон	-86
Етанол	-75
Етиленгліколь	-15
Діетиловий етер (медичний ефір)	-90

Найнижчі температури досягаються за допомогою використання зріджених низькокиплячих газів. За допомогою рідкого по-вітря можна охолодити об'єкт до мінус 180 °C, рідкого кисню до мінус 183 °C, рідкого азоту — до мінус 196 °C. Зріджені гази транспортують і зберігають у посудинах з подвійними стінками, укритими відбиваючим срібним дзеркалом, між якими створений вакуум.



5.7. Добування газів. Апарат Кіппа

Газоподібні речовини часто застосовують у різноманітних реакціях неорганічної та органічної хімії. До них належать: поширені реагенти — водень, кисень, хлор, вуглекислий та сірчистий гази, ацетилен, азот, аміак, хлороводень та ін. Більшість з цих речовин виробляється промисловістю і поступає в лабораторії в балонах у стисненому або зрідженому стані.

У відносно невеликих кількостях газоподібні речовини можна добувати також безпосередньо в лабораторних умовах. Для отримання рівномірного регульованого струменя газів широко застосовування набув апарат Кіппа (рис. 5.8).

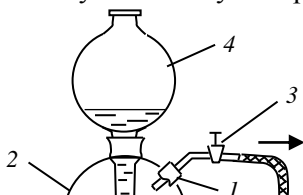


Рис. 5.8. Устаткування для добування вуглекислого газу в апараті Кіппа:

- 1 — тубус для відведення вуглекислого газу; 2 — реакційний резервуар;
3 — кран для регулювання відбору газу; 4 — резервуар;
5 — резервуар із соляною кислотою; 6 — горло для зливання рідини;
7 — склянка Тищенко з водою; 8 — склянка Тищенко з концентрованою сульфатною (сірчаною) кислотою

Для приведення апарата Кіппа у робочий стан виймають гумову пробку з тубуса 1 і через нього в резервуар 2 апарата вносять потрібну для реакції тверду речовину (мармур CaCO_3 , Zn , FeS тощо) з розміром частинок близько $0,5\text{--}1\text{ см}^3$.

У тубус 1 повертають гумову пробку зі скляною газовідводною трубкою і краном 3. Відкривши кран 3 в апарат через горловину резервуару 4 наливають розчин другого реагенту реакції, наприклад розбавлену соляну кислоту при добуванні CO_2 , H_2 , H_2S та ін., який надходить у нижню частину апарата.

Рідину заливають у такому об'ємі, щоб вона заповнила резервуар 5 та увійшла в контакт з твердим реагентом в резервуарі 2. Унаслідок цього починається реакція утворення відповідного газу, який відводиться з необхідною швидкістю через регульовальний кран 3. Для припинення реакції газоутворення закривають кран 3 і газ, не маючи виходу через нього, витискує рідину в резервуар 4. При перезарядженні апарата рідку суміш виливають через горло 6, розбирають і миють устаткування. Для очищення та висушування газів їх пропускають через спеціально підібрані розчини і над твердими осушниками. Для цього використовують склянки

Тищенко, Дрекселя, колонки та трубки для висушування газів (рис. 5.8).

Наприклад, під час одержання вуглекислого газу його послідовно пропускають через дві склянки Тищенко, із яких перша заповнена водою для очищення вуглекислого газу від хлороводню, друга — концентрованою сульфатною (сірчаною) кислотою для висушування газу.

Для отримання газів застосовують також різні варіанти лабораторного устаткування (рис. 5.9).

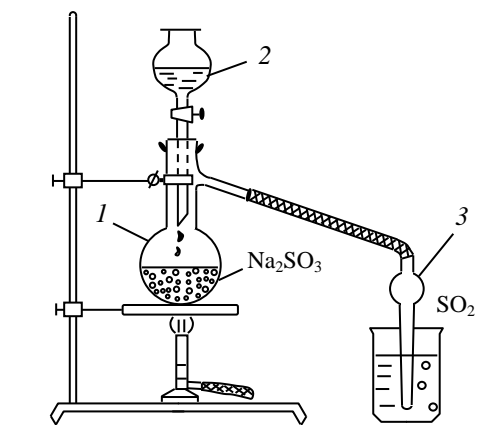
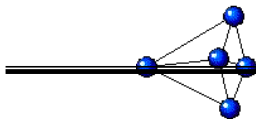


Рис. 5.9. Устаткування для добування сірчистого газу:
1 — колба Вюрца з сульфитом натрію; 2 — крапельна лійка з 40 % H_2SO_4 ;
3 — газовідвідна трубка для SO_2

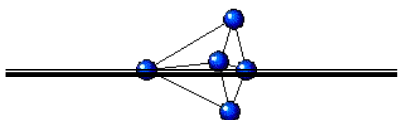


5.8. Випарювання

Випарювання використовують для часткового або повного видалення розчинників із розчинів для підвищення їх концентрації або збільшення вилучення з них розчинених речовин і покращення виходу у реакціях. Умови, які вибирають для процесів випарювання залежать від багатьох факторів, таких як розчинність сполук, термічна стійкість розчинених речовин і розчинників, їх здатність до окиснення під дією повітря або до перетворень за підвищених температур, пожежонебезпечність компонентів розчинів, їх токсичність тощо.

Лабораторні процедури випарювання виконують у фарфорових, скляних або емальованих чашках. Рідину заливають у чашки на 2–3 см нижче їх кромek або не більше 2/3 висоти. Залежно від температури кипіння розчину застосовують нагрівання на різних типах бань, рідше на азбестовій сітці голим полум'ям. Найчастіше використовують водяні бані (див. рис. 5.7). Інколи концентрування водних розчинів виконують у сушильних шарах за контрольованої температури. Для випарювання, особливо органічних розчинників, застосовують просту їх відгону при звичайному тиску або під вакуумом.

Для вилучення з розчину кристалічних продуктів реакції з задовільним виходом випарювання продовжують до чіткої появи кристалів речовини. Сконцентрований розчин охолоджують до кімнатної температури і продукт реакції відділяють фільтруванням. Підвищенню виходу речовини сприяє подальше охолодження льодом або відповідними охолоджувальними сумішами (див. табл. 5.1).



5.9. Фільтрування. Декантація

Фільтрування використовують для механічного поділу твердих і рідких компонентів сумішей. Зміст фільтрування полягає в тому, що рідину, яка містить частинки твердої речовини, пропускають через пористу перегородку, розмір пор якої дає змогу легко проходити рідині та запобігає переміщенню більш об'ємних твердих частинок. Такі перегородки називають *фільтрами* (рис. 5.10).

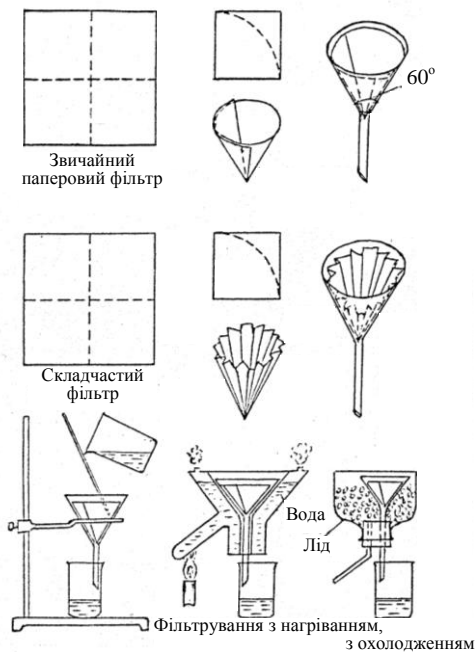


Рис. 5.10. Паперові фільтри

Придатність фільтрувального матеріалу для конкретних випадків визначається його індиферентністю відносно середовища, яке піддається фільтруванню, розмірами пор тощо.

Паперові фільтри поділяють на звичайні і беззолні. На їх упаковці наводиться маса золи одного фільтра. Якщо після коми стоять чотири нулі, то фільтри називають *беззолними* (наприклад, 0,00007 г), якщо три нулі — звичайними (наприклад, 0,0003 г).

Фільтри розрізняють також за щільністю паперу. На пакуваннях це позначається кольором стрічок: швидкофільтрувальні фільтри — рожева або чорна стрічка; середньої проникності — біла стрічка; щільні фільтри (для фільтрування дрібнозернистих осадів) — синя стрічка.

У лабораторній практиці вживають переважно звичайні та складчасті паперові фільтри. Звичайний паперовий фільтр уміщують у скляну лійку так, щоб він не досягав верхнього її краю на 0,5 см.

Складчастий фільтр використовують для швидкого фільтрування у тих випадках, коли експериментатора цікавить фільтрат і немає потреби у визначенні кількості твердої речовини. Наприклад, такі фільтри зручні при фільтруванні рідких розчинників після їх висушування водовіднімальними реагентами (CaCl_2 , Na_2SO_4 та ін.) (рис. 5.10). У випадках, коли рідина має велику в'язкість процес фільтрування виконують під час нагрівання. Використовують звичайні лійки для гарячого фільтрування або з електричним підігрівом. Фільтрування речовин, які мають низькі температури плавлення, проводять під час охолодження (рис. 5.10). У промисловості та в лабораторній практиці для пришвидшення процесу широко застосовують фільтрування під вакуумом, який створюється у приймачі фільтрату за допомогою вакуумних насосів різних типів.

У лабораторній практиці для фільтрування під вакуумом зазвичай використовують систему, яка складається з фарфорової лійки Бюхнера, колби Бунзена і скляного або пластмасового водогінного насосу.

Між ними розташовують запобіжну склянку Вульфа для запобігання попадання води з насосу у фільтрат (рис. 5.11).

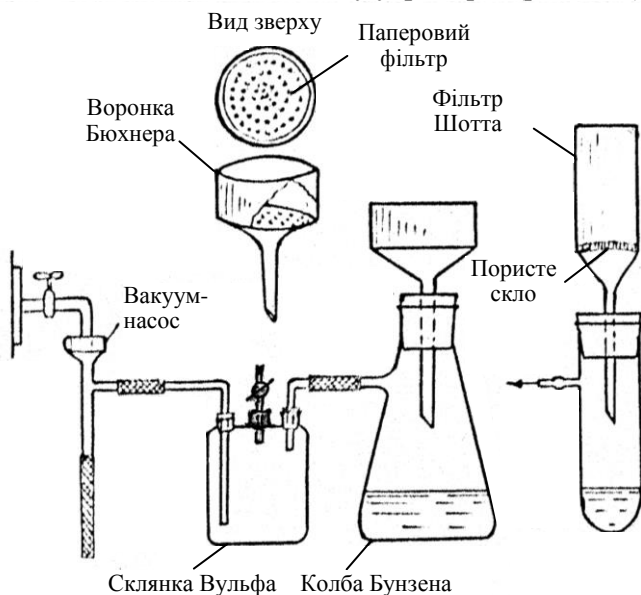


Рис. 5.11. Фільтрування під вакуумом

Фільтрувальний папір повинен мати діаметр трохи менший, ніж внутрішній діаметр керамічної лійки Бюхнера, але достатній для надійного покриття всіх дірок.

Після включення насосу змочують фільтр розчинником для його щільного притягування до дірок під дією вакууму.

Розповсюдженими є також скляні фільтри Шотта, у яких фільтрувальним елементом є пористе скло різної щільності, залежно від чого вони мають номери від № 1 до № 4 (рис. 5.11, табл. 5.3).

Таблиця 5.3

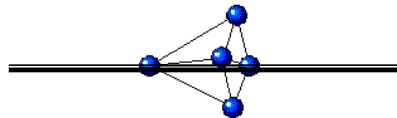
Характеристика пористості фільтрів Шотта

Номер фільтра	Середній діаметр пор, мкм
№ 1	100–200
№ 2	40–50
№ 3	20–25
№ 4	10

Осади на фільтрах промивають чистим розчинником до повного вимивання з них небажаних домішок за результатами аналізу фільтратів.

Декантація — це найпростіший спосіб розділення рідкої і твердої фаз сумішей. Зміст процесу полягає в тому, що після осадження твердої речовини на дно посудини прозора рідина відокремлюється простим зливанням. Декантація найчастіше використовується для промивання важкорозчинних твердих речовин, які мають велику густину і добре відстоюються.

5.10. Центрифугування



Центрифугування використовують для розділення суспензій і емульсій під дією відцентрових сил.

Його доцільно застосовувати замість звичайного фільтрування для прискорення процесів, а також у разі дрібнодисперсних речовин, які забивають пори фільтрів, або

осадів, що псується під час контакту з фільтрувальним матеріалом, наприклад, білків та інших біологічних об'єктів.

Цей метод корисний для виділення фракцій із суспензій та емульсій, дисперсного аналізу систем, що складаються з двох або більше компонентів різної густини. На роторі центрифуги розташовані пробірки, які за високих швидкостей обертання ротора приймають горизонтальне положення і за рахунок дії відцентрової сили тверда фаза (з більшою густиною ніж густина рідини) починає осідати. Для забезпечення нормальної роботи центрифуги необхідно заповнювати рідиною всі пробірки, що виключає виникнення ексцентрики.

Якщо досліджуваної суспензії недостатньо, то решту пробірок заповнюють тим самим або подібним за густиною розчинником. Пробірки заповнюють на таку висоту, щоб відстань від краю до рівня рідини була не менша, ніж 10 мм. Неможна приводити центрифугу у рух при відкритій кришці або відкривати кришку до повної зупинки обертання ротору. Швидкість осадження твердих частинок під дією відцентрових сил залежить від багатьох факторів — густини і в'язкості рідини, густини, радіусу і форми твердих частинок, кутової швидкості обертання ротора центрифуги.

Для оцінювання часу, за який тверда частинка пройде шлях при осадженні у рідині від точки з радіусом обертання x_1 до точки з радіусом обертання x_2 , можна використати формулу (рис. 5.12):

$$\tau = \frac{1}{K} \frac{\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{\omega^2 r^2 (\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{рід}})}, \text{ с,}$$

де τ — час у секундах, за який тверда частинка при осадженні подолає відстань від точки A з радіусом обертання x_1 до точки B з радіусом обертання x_2 ; $\rho_{\text{тв}}$ і $\rho_{\text{рід}}$ — густина твердої речовини і рідини середовища відповідно; r — радіус твердої частинки, см; ω — кутова швидкість ротора центрифуги, рад/с; η — в'язкість рідини в Пуазах (за температури роботи); K — константа, яка є характеристикою частинки даної форми (для частинок кулеподібної форми $K = 0,222$, для неправильної форми $K = 0,154$).

Наприклад, необхідно визначити час для осадження на дно пробірки віддаленого від осі обертання на відстань $x_2 = 20$ см,

частинки твердої речовини з густиною $\rho_{\text{ТВ}} = 2,424 \text{ г/см}^3$ і радіусом $0,25 \text{ мкм}$ ($1 \text{ мкм} = 10^{-4} \text{ см}$), яка початково знаходилася на поверхні рідини віддаленої від центра обертання на $x_1 = 10 \text{ см}$.

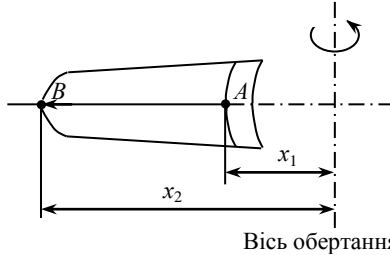


Рис. 5.12. Осадження частинок у пробірках центрифуги

Рідиною є вода за температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$ з густиною $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9982$ і в'язкістю $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01005$ Пуаз. Швидкість обертання ротора центрифуги становить 1500 об/хв , а частинки мають кулеподібну форму.

Для визначення часу центрифугування τ за наведеною вище формулою виразимо кутову швидкість ротора ω в радіан/с, якщо вона надається у об/хв:

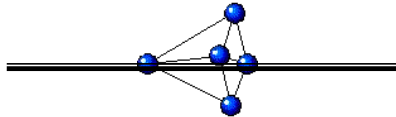
$$\omega = 2\pi \frac{1500 \text{ (об/хв)}}{60 \text{ (с/хв)}} = 2 \cdot 3,14 \frac{1500}{60} = 157 \text{ радіан/с.}$$

Далі обчислимо шукану величину необхідного терміну центрифугування з урахуванням рекомендованих розмірностей величин:

$$\tau = \frac{1}{0,222 \cdot 157^2 \cdot 0,000025^2 \left(\frac{0,01005 \ln \frac{20}{10}}{2,424 - 0,9982} \right)} = 1428,2 \text{ с}$$

Отже, для виконання повного осадження твердих частинок за прийнятих умов центрифугування їх суспензії у воді необхідно $1428,2 \text{ с}$ або $23,80 \text{ хв}$.

5.11. Висушування



Висушування — це операція, за якої з твердої, рідкої або газоподібної речовини видаляється невелика кількість води або її пари. Способи висушування залежать від властивостей речовин та їх агрегатного стану.

Негігроскопічні тверді речовини можна висушувати на відкритому повітрі, розміщуючи їх тонким шаром на фільтрувальному папері. Підвищення температури прискорює процес висушування, але може призвести до руйнування речовин. Тому висушування під час нагрівання виконують у сушильних шафах різних типів (електричних, водяних, повітряних) (рис. 5.13).

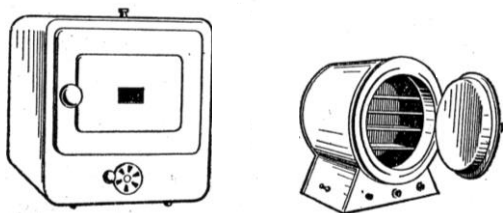


Рис. 5.13. Сушильні шафи

Для висушування і зберігання гігроскопічних речовин використовують ексикатори, на дно яких уміщують водовіднімальні реагенти, такі як прожарений безводний хлорид кальцію, концентровану сульфатну (сірчану) кислоту, фосфорний ангідрид та ін.

Для прискорення і поглиблення висушування використовують вакуум-ексикатори (рис. 5.14).

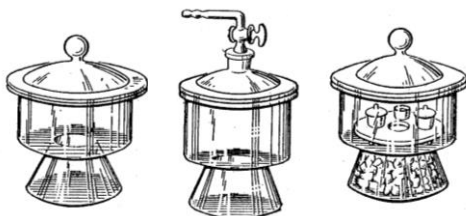


Рис. 5.14. Ексикатори

Максимальна ефективність осушника визначається тиском насиченої водяної пари над ним (табл. 5.4).

Рідкі речовини і неводні розчини висушують, насипаючи в них на кілька годин або діб водовіднімальні реагенти (безводні CaCl_2 ,

Na₂SO₄, KOH, P₂O₅ тощо). Вибір таких реагентів визначається природою рідин і вимогами до глибини висушування. Після завершення процесу висушування рідини осушники видаляють фільтруванням. У літературі наводяться таблиці речовин і умов можливого застосування осушників (табл. 5.5).

Таблиця 5.4

Максимальна ефективність осушника

Осушник	Тиск водяної пари, мм рт. ст.
CaCl ₂	0,2
NaOH (плавлений)	0,15
Селікагель	0,06
Al ₂ O ₃	0,03
H ₂ SO ₄ (конц.)	0,005
Mg(ClO ₄) ₂ (ангідрон)	0,0005
P ₂ O ₅	0,00002

Для поділу речовин з різними розмірами молекул, у тому числі для видалення води, поширення отримали «молекулярні сита».

До них належать цеоліти — алюмосилікати натрію і кальцію. Вони характеризуються строго регулярною структурою пор, які можуть уміщувати малі молекули і не уміщують великі молекули основної рідини.

Так, цеоліти широко застосовують для видалення води з органічних рідин і газів.

Висушування газів виконують шляхом їх пропускання через склянки різної конструкції з концентрованою сульфатною (сірчаною) кислотою або через колонки чи трубки з твердими водовіднімальними речовинами (CaCl₂, KOH, P₂O₅, натронним вапном

CaO + NaOH).

При виборі осушника (табл. 5.5) слід ураховувати хімічні властивості газів для запобігання їх хімічної взаємодії між собою (рис. 5.15).

Для видалення води з рідин і газів застосовують також метод їх виморожування за низьких температур з використанням охолоджувальних сумішей (див. табл. 5.1 і 5.2).

Таблиця 5.5

Найбільш поширені осушники та їх використання

Осушник	Використовують для осушування таких речовин	Не використовують для осушування таких речовин	Зауваження
P_2O_5	Гази нейтрального і кислого характеру, ацетилен, сірковуглець, вуглеводні, галогенопохідні вуглеводні, розчини кислот, як осушник в ексикаторах	Основи, спирти, прості ефіри (етери), HCl , HF	Під час сушіння газів P_2O_5 використовують разом з наповнювачем
$H_2SO_{4(k)}$	Гази нейтрального і кислого характеру; як осушник в ексикаторах та промивних склянках	Ненасичені сполуки, спирти, кетони, основи, H_2S , HJ	Не використовують для сушіння речовин у вакуумі і за підвищених температур
Натронне вапно, CaO , BaO	Гази нейтрального і основного характеру, аміни, спирти, прості ефіри (етери)	Альдегіди, кетони, речовини кислого характеру	Корисні для сушіння газів
$NaOH$, KOH	Аміак, аміни, прості ефіри (етери), вуглеводні; як осушник в ексикаторах	Альдегіди, кетони, речовини кислого характеру	Осушник має властивість розпливатися
K_2CO_3	Ацетон, аміни	Речовини кислого	Осушник має властивість

		характеру	розпливатися
Металічний Na	Прості ефіри (етери), вуглеводні, третичні аміни	Хлоропохідні вуглеводнів, спирти та інші речовини, які реагують з натрієм	Залишки металічного натрію розкладають спиртом
CaCl ₂	Парафінові вуглеводні, олефіни, ацетон, прості ефіри (етери), нейтральні гази, HCl; як осушник в ексикаторах	Спирти, аміак, аміни	

Закінчення табл. 5.5

Осушник	Використовують для осушування таких речовин	Не використовують для осушування таких речовин	Зауваження
Mg(ClO ₄) ₂	Гази, у тому числі аміак; як осушник в ексикаторах	Органічні рідини, які легко окиснюються	Корисний для сушіння при аналітичних роботах
Na ₂ SO ₄ MgSO ₄	Складні ефіри (естери), розчини речовин, чутливих до різних реагентів		
Силікагель	Як осушник в ексикаторах	HF	Частково поглинає розчинники
Молекулярні сита (алюмосилікати натрію і кальцію) — цеоліти	Гази (до 100 °С), органічні розчинники; як осушник в ексикаторах	Ненасичені вуглеводні, полярні неорганічні молекули у газовій фазі	Спосіб регенерації: нагрівання у вакуумі при 150–300 °С

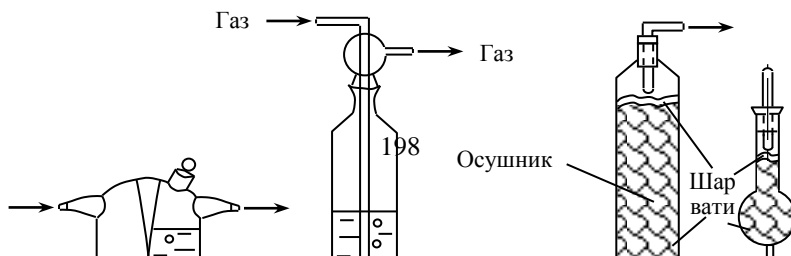
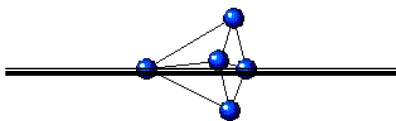


Рис. 5.15. Лабораторне устаткування для сушіння газів



5.12. Очищення речовин

Продукти реакцій зазвичай потребують додаткового очищення. Найчастіше для цього застосовують метод перекристалізації твердих речовин, який базується на різній розчинності основної речовини і домішок у певному розчиннику залежно від температури. В експерименті кристалічний продукт реакції розчиняють під час нагрівання у мінімальному об'ємі розчинника і далі отриманий розчин охолоджують для кристалізації з нього чистої основної речовини, а домішки залишаються у рідкій фазі.

Чисті кристали відділяють від «маточного» розчину фільтруванням.

За необхідності розділення сумішей рідин, які мають різні температури кипіння (виділення продуктів або розчинників із реакційної маси, очищення рідин) використовують процес дистиляції (перегонки). Він полягає в тому, що суміш нагрівають до кипіння і послідовно відбирають фракції компонентів у зростаючому порядку їх температур кипіння.

Для забезпечення рівномірного кипіння, у колбу вносять невелику кількість роздрібнених пористих тіл — кип'ятильних камінчиків (пемзу, неглазурований фарфор, цеглу та ін.).

Відбір окремих фракцій контролюють термометром. Коли розчинник або речовина мають занадто високу температуру кипіння або розкладаються при підвищенні температури, то використовують перегонку за зниженим тиском (під вакуумом). Внаслідок цього температура кипіння може бути зниженою до необхідного рівня (рис. 5.16).

Тверді речовини за певних умов здатні під час нагрівання переходити у газоподібний стан без стадії плавлення.

Наприклад, лід, який знаходиться під тиском нижчим, ніж тиск насиченої пари у потрійній точці, у разі ізобарного нагрівання (за сталим тиском) переходить безпосередньо у парову фазу (див. діаграму стану води).

Такий процес називають *сублімацією* або *возгонкою*. Під час охолодження пари відбувається зворотний процес — утворюється твердий стан речовини, мінуючи рідку фазу.

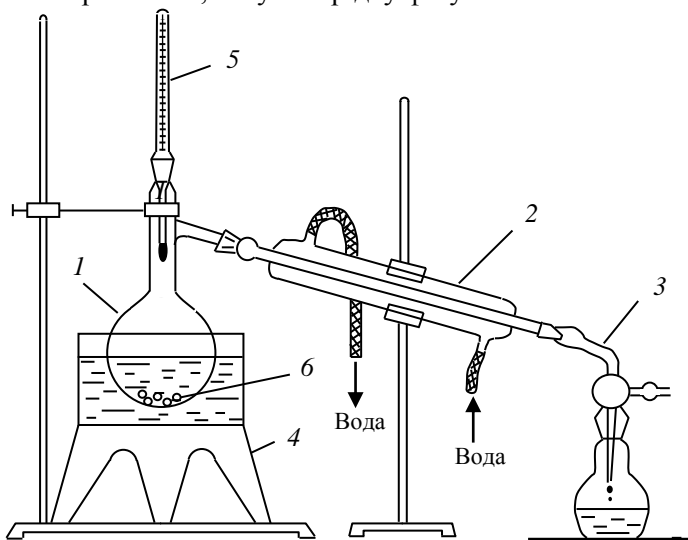


Рис. 5.16. Дистиляція (перегонка) за звичайним тиском:

- 1 — колба Вюрца; 2 —холодильник Лібіха; 3 — алонж;
- 4 — нагрівач (баня); 5 — термометр; 6 — роздрібнений пористий матеріал (пемза, цегла тощо) для забезпечення рівномірного кипіння рідини

Цю властивість речовин, наприклад, йоду, сірки, нафталіну, антрацену та ін., використовують для їх очищення.

Залежно від природи речовин їх сублимацію проводять як за звичайного так і за зниженого тиску. Умови організації процесів визначають на підставі діаграм стану речовин.

Лабораторне обладнання містить нагрівач і охолоджувальну поверхню, на якій відбуваються перехід речовини із парової у кристалічну фазу (рис. 5.17).

Наприклад, для очищення технічного йоду його заміщують з KJ і CaO (6 мас. ч. J_2 + 1 мас. ч. KJ + 2 мас. ч. CaO).

Суміш розтирають у ступці і уміщують у стакан для сублимації при атмосферному тиску.

При обережному нагріванні йод сублимує і на годинниковому склі збираються голчасті кристали.

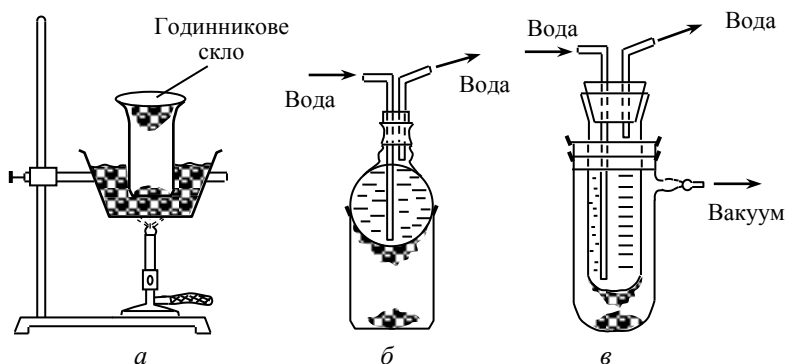
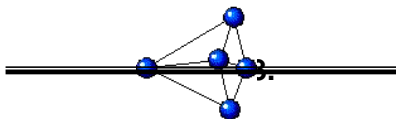


Рис. 5.17. Простіше обладнання для сублимації:
a, б — за звичайним тиском; *в* — під вакуумом



Електроліз

Для виконання процесів електроосадження металів із розчинів їх солей у лабораторних умовах найчастіше застосовують прямокутні електролізери, виготовлені із звичайного або органічного скла. Вони містять два металевих плоских електрода,

які слугують анодами і розташовані вздовж протилежних стінок комірки електролізера.

Між ними на однаковій відстані від кожного з анодів і паралельно ним розташовують катод також у вигляді пластинки–підложки з задалегідь виміряною площею поверхні (з двох боків) і масою.

Схема устаткування для електролізу наведена на рис. 5.18.

Перед застосуванням поверхні електродів піддають очищенню від механічних забруднень, жирових і оксидних плівок.

У простіших випадках металеві поверхні зачищають дрібним наждачним папером або повстяними кругами з полірувальними пастами, наприклад, з пастою Гої, протирають віденським вапном чи сумішшю дрібнодисперсних порошоків CaO і MgO (10:1) у вигляді кашці і промивають водою, протираючи м'якою гумкою.

Безпосередньо перед застосуванням метали активують 3–5%-им розчином H_2SO_4 протягом 1 хв і промивають водою.

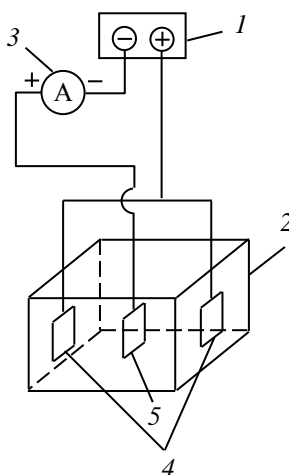


Рис. 5.18. Схема приладу для електролізу розчинів солей:

- 1 — випрямляч; 2 — електролізер; 3 — міліамперметр
зі змінною шкалою вимірювання сили струму;
4 — анод; 5 — катод

Якщо підготовані зразки потребують зважування для подальшого визначення виходу за струмом, то після активації і промивання холодною водою, швидко висушують їх поверхні. Для

запобігання окиснення металів їх промивають у гарячій воді, спирті, обдувають теплим повітрям і зважують.

Далі електроди завішують в електролізер, у який попередньо заливають робочий розчин солі осаджуваного металу. Пластинки повинні повністю вкритися розчином електроліту та відстояти від його поверхні і днища на 1–2 см.

Електролізер підключають до джерела постійного струму (випрямляч або акумулятор) і за міліамперметром виставляють необхідний струм, який відповідає вибраної для електролізу густини катодного струму (i_k):

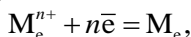
$$i_k = \frac{I}{S_k}, \text{ А/м}^2,$$

де I — сила струму за міліамперметром; S_k — площа поверхні катоду з обох боків.

Зазвичай використовують $i_k \approx 100\text{--}200 \text{ А/м}^2$ (або $0,01\text{--}0,02 \text{ А/см}^2$), а площу зразка катоду беруть таку, щоб загальний струм I на електролізері становив близько $0,5\text{--}0,75 \text{ А}$. Електроліз проводять протягом $30\text{--}60 \text{ хв}$, що дозволяє отримати масу осаду металу, достатньої для її точного визначення при зважуванні зразка на аналітичних терезах.

Після завершення електролізу припиняють подачу струму на електролізер і виключають випрямляч. Зразки виймають з електроліту, промивають та висушують, як було описано вище, і зважують. За різницею мас катоду після електролізу і до нього обчислюють масу отриманого катодного осаду металу ($m_{\text{Me}}^{\text{(експ.)}}$).

На практиці під час виконання електролізних процесів поряд з основною електродною реакцією на катоді:



можуть відбуватися реакції відновлення інших компонентів розчинів. Це призводить до того, що певна частина електричного струму буде використовуватися на побічні процеси і вихід за струмом

цілового продукту стане менше за 100 %.

Вихід металу за струмом визначають порівнянням експериментально визначеної маси катодного осаду ($m_{\text{Me}}^{\text{(експ.)}}$) і теоретично можливою масою металу, обчисленою за законами

Фарадея ($m_{\text{Me}}^{(\text{теор.})}$) на всю кількість пропущеного через розчин електролізера електричного струму (q , Кл). Кількість електричного струму можна обчислити, як добуток сили струму (I , А) на термін електролізу (τ , с):

$$q = I \tau, \text{ Кл} \quad (1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}).$$

Тоді за законом Фарадея теоретично маса металу дорівнюватиме:

$$m_{\text{Me}}^{(\text{теор.})} = \kappa_{\text{Е}} q = \kappa_{\text{Е}} I \tau, \text{ г},$$

де $\kappa_{\text{Е}}$ — електрохімічний еквівалент металу, який дорівнює відношенню молекулярної маси металу ($M_{(\text{Me})}$) до заряду його катіона (z) і числа Фарадея ($1 \text{ F} = 96485 \text{ Кл/моль-екв}$):

$$\kappa_{\text{Е}} = \frac{M_{(\text{Me})}}{z \cdot \text{F}}.$$

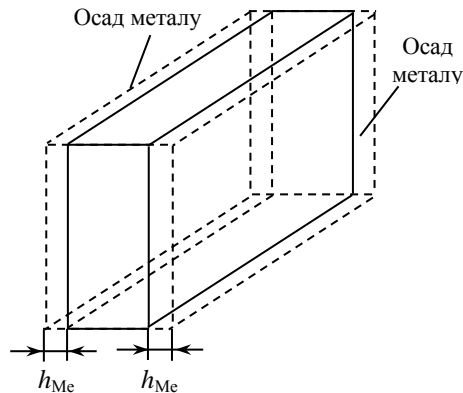
Формула для обчислення $m_{\text{Me}}^{(\text{теор.})}$ має вигляд:

$$m_{\text{Me}}^{(\text{теор.})} = \frac{M_{(\text{Me})} \cdot I \tau}{z \cdot \text{F}}, \text{ г},$$

а для визначення виходу металу за струмом така:

$$V_{\text{с}} = \frac{m_{\text{Me}}^{(\text{експ})}}{m_{\text{Me}}^{(\text{теор.})}} \cdot 100 \ \%.$$

На основі визначеної маси металу $m_{\text{Me}}^{(\text{експ})}$ та табличного значення його густини ρ_{Me} можна обчислити об'єм шару катодного осаду (V_{Me}) і далі товщину покриття (h_{Me}):

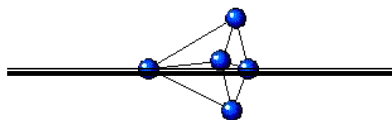


$$V_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{Me}}^{(\text{експ})}}{\rho_{\text{Me}}}$$

$$h_{\text{Me}} = \frac{V_{\text{Me}}}{S_{\text{Me}}},$$

де S_{Me} — загальна площа катоду (з обох боків).

5.14. Потенціометрія



Потенціометрія — це електрохімічний метод, який базується на вимірюванні рівноважних потенціалів індикаторних електродів, які залежать від природи речовин, утворюючих розчин, їх концентрації та умов. Це дозволяє на підставі визначення величин електродних потенціалів знаходити активність (для сильно розбавлених розчинів концентрацію) іонів, вивчати перебіг хімічних реакцій, виконувати безперервний контроль технологічних процесів, аналізувати вихідні речовини і продукти тощо.

Для потенціометричних вимірювань використовують гальванічний елемент, у якому одним електродом є індикаторний, а другим — електрод порівняння, потенціал якого є сталим, не залежить від складу аналізованого розчину і його значення відносно до стандартного водневого електрода відоме. Найчастіше електродом порівняння слугує хлорсрібний електрод, потенціал якого по нор-мальній водневій шкалі становить 0,201 В.

Пряме визначення активності іонів у розчинах (іонометрія) базується на вимірюванні потенціалу індикаторного електрода і визначенні зв'язаної з ним активності даного іона (рН-метрія, катіонометрія, аніометрія).

Поширені методи потенціометричного титрування, у яких процес у гальванічному елементі контролюється за зміною потенціалу індикаторного електрода в досліджуваному розчині залежно від об'єму доданого реагенту — титранту, що спричиняє зміну активності потенціалвизначальних іонів. Тут індикаторний електрод виконує роль, подібну до функції кольорових індикаторів, які застосовують за звичайного об'ємного титрування.

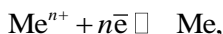
Потенціометричне титрування може виконуватись на основі реакцій кислотно-основної і окисно-відновної взаємодії титранту з досліджуваним розчином.

У всіх випадках потенціометричного титрування точка еквівалентності визначається за різкою зміною потенціалу індикаторного електрода. Перевагою методу потенціометричного

титрування, порівняно зі звичайним об'ємним, є його більша точність та об'єктивність, більший асортимент хімічних об'єктів дослідження та можливість застосування під час аналізу забарвлених і технічних розчинів.

Потенціометричне вимірювання активності іонів у розчині (іонометрія) застосовує індикаторні електроди, які є оборотними щодо визначуваного іона і з відомими значеннями стандартних потенціалів.

Для прикладу розглянемо металевий електрод (електрод I роду). Під час уміщення металу у розчин його солі на межі поділу твердої і рідкої фаз встановлюється рівновага:



що призводить до виникнення подвійного електричного шару і електродного потенціалу.

За рівнянням Нернста величина рівноважного потенціалу електрода дорівнює:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

де $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ — рівноважний потенціал металевого електрода за даною активністю іонів металу у розчині, В; $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ — рівноважний потенціал металевого електрода за активністю потенціалвизначальних іонів Me^{n+} 1 моль/л (стандартний електродний потенціал), В; $a_{\text{Me}^{n+}}$ — активність іонів металу у розчині, моль/л; R — універсальна газова стала ($R = 8,314$ Дж/К·моль); T — абсолютна температура, К; F — число Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль-екв); n — число електронів в електродній рівновазі.

Для сильно розбавлених розчинів за $T = 298,15$ К і враховуючи, що $\ln X = 2,303 \lg X$, рівняння Нернста можна записати так:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,0592}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}.$$

Отже, на підставі значення експериментально вимірюваного потенціалу індикаторного електрода $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ та табличної

величини його стандартного потенціалу $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ можна обчислювати активність (наближено концентрацію) іонів у розчині.

Метод прямого потенціометричного аналізу розчинів отримав найбільшого застосування для визначення активності іонів гідрогену a_{H^+} і водневого показника рН (рН-метрія).

Для вимірювання активності H^+ -іонів використовують індикаторні електроди, які у широких областях рН підпорядковані лінійному рівнянню:

$$E = E^0 + b_0 \lg a_{\text{H}^+} \quad \text{або} \quad E = \text{const} - b_0 \text{ рН},$$

де $b_0 = \frac{2,303 \cdot RT}{F}$

Створені іонселективні електроди відносно H^+ -іонів, які дозволяють вибірково визначати активність цього іона (скляний, комбінований, хінгідродний, водневий тощо) і виконувати різноманітні експериментальні вимірювання і обчислення на їх основі.

Схема устаткування для потенціометричних вимірювань наведена на рис. 5.19.

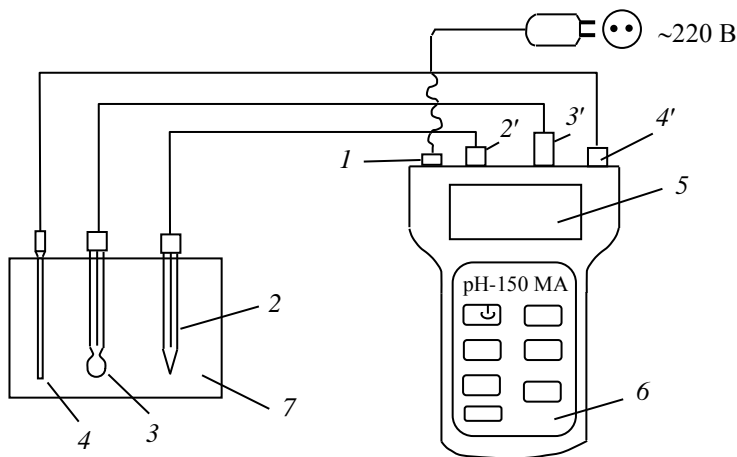


Рис. 5.19. Устаткування для потенціометричних вимірювань (марка рН-150 МА):

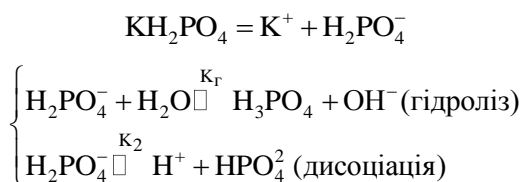
1 — гніздо для підключення блоку мережевого електричного живлення;

2, 2' — електрод порівняння (хлорсрібний) та роз'їм для його підімкнення до приладу; 3, 3' — скляний або комбінований індикаторний електрод та роз'їм для його підімкнення до приладу;
 4, 4' — датчик температури та роз'їм для його підімкнення до приладу; 5 — рідиннокристалічний дисплей; 6 — панель керування;
 7 — досліджуваний розчин

При визначенні рН розчинів використовують скляний індикаторний електрод у поєднанні з хлорсрібним електродом порівняння, з яким він утворює гальванічний елемент. Ці електроди можуть являти собою як роздільні пристрої (рис. 5.19), так і об'єднаними в одному корпусі — комбіновані скляні електроди. Електродна система, яка вміщується у досліджуваний розчин, створює електрорушійну силу, пропорційну рН або співвідношенню концентрацій окисненої і відновленої форм речовини. Значення рН або електрорушійної сили пари (мВ) виводиться на дисплей приладу.

Пряме вимірювання рН розчинів дає можливість вирішення різноманітних задач хімічних систем. Наприклад, вимірювання рН розчинів продуктів дозволяє дослідити реакції нейтралізації ортофосфатної кислоти лугами, які можуть перебігати до гідро- або до гідрофосфатів. Розчини цих солей показують різну реакцію середовища: перші з них — кислу, а другі — лужну. Це пояснюється особливостями гідролізу кислотних солей, де на величину рН впливає не тільки їх гідроліз, але й дисоціація кислотного залишку за типом кислоти.

Для дигідрофосфатів процеси, які визначають реакцію їх розчинів, можна подати рівняннями:



Гідроліз спричиняє підлучування розчину солей, а дисоціація кислотного залишку — підкиснення. Тому реакція розчинів дигідрофосфатів буде залежати від співвідношення глибини перебігу цих процесів, яку можна оцінити на підставі порівняння величин констант гідролізу і дисоціації.

Вираз для константи гідролізу солі по аніону має вигляд:

$$K_r = \frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]}$$

Замінімо концентрацію OH^- -іонів відповідною концентрацією H^+ -іонів, використовуючи іонний добуток води:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}; \quad K_r = \frac{[H_3PO_4]K_w}{[H_2PO_4^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_1}$$

де K_w — іонний добуток води; K_1 — константа дисоціації ортофосфатної кислоти за першим ступенем

Тоді константа гідролізу дорівнюватиме:

$$K_r = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{7,52 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \cdot 10^{-12}.$$

Ця величина значно менша за константу дисоціації дигідрофосфат-іона ($K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$): $K_r \ll K_2$, що показує більш глибокий перебіг дисоціації і пояснює кислу реакцію розчинів таких солей.

Подібні обчислення для гідрофосфатів (K_2HPO_4) показує протилежне: константа гідролізу ($K_r = 1,58 \cdot 10^{-7}$) перевищує константу дисоціації ортофосфатної кислоти за третім ступенем ($K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$): $K_r \ll K_3$, тому реакція розчинів гідрофосфатів лужна.

Процес потенціалметричного титрування полягає у тому, що до певного об'єму розчину, який аналізується, під час перемішування за допомогою бюретки малими порціями додають розчин (титрант).

Титранти готують на основі фіксаналів, що забезпечує їх точну концентрацію. Для запобігання небажаного розбавлення системи застосовують титрант, концентрація якого у 10 і більше разів перевищує концентрацію аналізованого розчину. Унаслідок реакції концентрація визначуваних іонів у розчині зменшується і тому змінюється і рівноважний потенціал індикаторного електрода. У разі дослідження кислотно-основних взаємодій шкалу приладу попередньо переводять у відповідні значення рН і перевіряють за допомогою калібрування по буферним розчинам з точними значеннями рН.

Під час титрування найбільша зміна потенціалу індикаторного електрода або рН відбувається поблизу точки еквівалентності (т.е.), де досягається повна нейтралізація речовин.

Графічно процес потенціалметричного титрування зображають кривою у координатах: вимірюваний потенціал індикаторного електрода або рН досліджуваного розчину проти об'єму розчину титранта, який має відому концентрацію: $E-V_{\text{титрант}}$ або $\text{pH}-V_{\text{титрант}}$. Більш точне визначення положення точки еквівалентності дає відображення експериментальних даних у диференційній формі:

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} - V \text{ або } \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} - V$$

За об'ємом стандартного розчину титранту, який іде на титрування, обчислюють концентрацію досліджуваного розчину. Розрахунки за результатами титрування виконують на підставі того, що 1 моль — еквівалента однієї речовина кількістю реагує з одним молем — еквівалента другої. Для точки еквівалентності можна записати:

$$V_1 C_1 \left(\frac{1}{z_1} A \right) = V_2 C_2 \left(\frac{1}{z_2} B \right),$$

де V_1 і V_2 — об'єм досліджуваного розчину і еквівалентний об'єм титранту відповідно, дм^3 (л); $C_1 \left(\frac{1}{z_1} A \right)$ і $C_2 \left(\frac{1}{z_2} B \right)$ — молярні концентрації еквівалентів (нормальності), моль-екв/л; z_1 і z_2 — числа еквівалентності реагуючих речовин.

Отже, визначувана молярна концентрація еквівалентів досліджуваного розчину речовини A буде дорівнювати:

$$C_1 \left(\frac{1}{z_1} A \right) = \frac{V_2 C_2 \left(\frac{1}{z_2} B \right)}{V_1}, \text{ моль-екв/л,}$$

а молярна концентрація розчину речовини A буде становити:

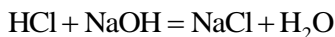
$$C(A) = \frac{1}{z_1} C_1 \left(\frac{1}{z_1} A \right), \text{ моль/л}$$

5.14.1. Потенціометричне титрування на основі реакцій нейтралізації

Під час титрування кислот основами розчин до точки еквівалентності має кислу реакцію, а після неї — лужну, яка створюється надлишковою кількістю лужного титранту. Навпаки, у разі титрування основи кислотою початково розчин має лужну реакцію, а після точки еквівалентності — кислу. Під час титрування сильних кислот сильними основами або навпаки, точка еквівалентності знаходиться в області $\text{pH} = 7$, оскільки реакція середовища визначається продуктами повної нейтралізації — солями сильних кислот і основ, які не зазнають гідролізу і тому не змінюють pH води. У разі титрування слабких кислот сильними основами або слабких основ сильними кислотами в точці еквівалентності утворюються солі, які піддаються гідролізу і надають розчину відповідно лужної чи кислій реакції.

Для прикладу визначимо концентрацію розчину соляної кислоти за допомогою його титрування стандартним розчином гідроксиду натрію, виготовленому з фіксаналу.

Реакція кислотно-основної взаємодії:



Експериментальні результати наведені в табл. 5.6 і на рис. 5.20.

Таблиця 5.6

**Титрування розчину соляної кислоти (об'єм 100 мл)
стандартним розчином гідроксиду натрію
з концентрацією 0,1 моль-екв/л**

V_{NaOH} , мл	0,2	0,6	1,0	1,4	1,8
К графіку (а) — pH	2,92	2,97	3,02	3,07	3,12
К графіку (б) — $\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}$	—	0,20	0,10	0,10	0,10

V_{NaOH} , мл	2,2	2,6	3,0	3,4	3,8
pH	3,18	3,24	3,32	3,45	3,62
$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}$	0,15	0,15	0,25	0,35	0,45

V_{NaOH}	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8
-------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

мл										
pH	3,72	3,95	4,55	6,22	8,85	9,73	10,02	10,17	10,27	10,31
$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	0,50	1,15	3,00	8,35	13,15	4,40	1,45	0,75	0,50	0,20

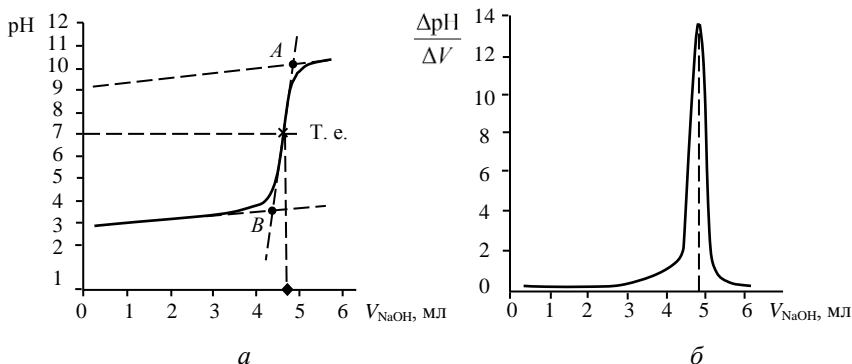


Рис. 5.20. Титрування розчину соляної кислоти ($V = 100$ мл)
 0,1 моль-екв/л розчином гідроксиду натрію:
a — крива титрування; *б* — диференційна форма кривої титрування
 (графіки побудовані за даними табл. 5.6)

Графічно точку еквівалентності визначають таким способом. Проводять дотичні до плоских ділянок кривої і до середньої її частини. Відстань між точками перетину дотичних *A* і *B* поділяють навпіл і для визначення еквівалентного об'єму титранту з отриманої точки еквівалентності опускають перпендикуляр на вісь абсцис (рис. 5.20, *a*). У разі диференційної форми кривої (рис. 5.20, *б*) еквівалентний об'єм титранту відповідає максимуму на кривої.

Із рис. 5.20, *a* можна бачити, що до точки еквівалентності лужний титрант взаємодіє з досліджуваною речовиною, зменшує її концентрацію у розчині і викликає поступове зростання його pH.

У точці еквівалентності речовини реагують між собою в еквівалентних (стехіометричних) кількостях і у розчині присутній тільки продукт — сіль хлорид натрію, який не змінює pH води. У подальшому при додаванні надлишку титранту у розчині поряд з NaCl накопичується надлишок лугу, що викликає збільшення pH.

Для наведеного прикладу кислотно-основного титрування шукана молярна концентрація соляної кислоти становить:

$$V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}} \quad (z_{\text{HCl}} = z_{\text{NaOH}} = 1)$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,0048 \cdot 0,1}{0,1} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Подібно наведеному прикладу перебігає потенціометричне титрування розбавленого розчину гідроксиду барію сульфатною кислотою (рис. 5.21): $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

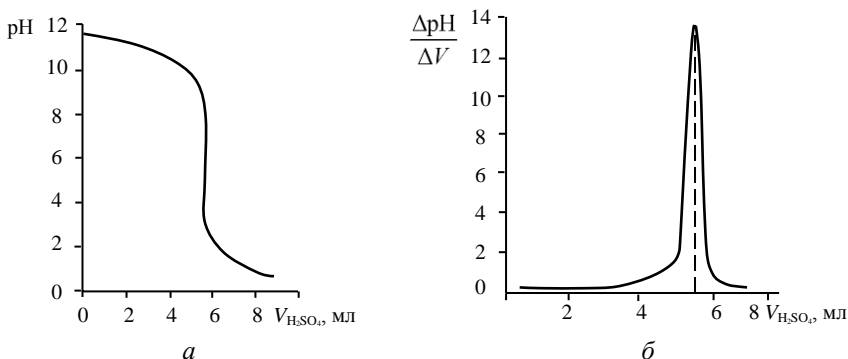


Рис. 5.21. Титрування розчину гідроксиду барію ($V = 100$ мл) розчином сульфатної кислоти з концентрацією $0,1$ моль-екв/л: *a* — крива титрування; *б* — диференційна форма кривої титрування

Обчислення концентрації досліджуваного $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

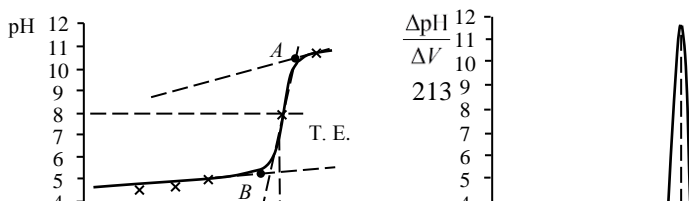
$$V_{\text{Ba}(\text{OH})_2} C\left(\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})_2\right) = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right)$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})_2\right) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{0,1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль-екв/л,}$$

отже, молярна концентрація розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$ дорівнюватиме:

$$C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Процеси титрування слабких кислот сильними основами і навпаки, мають певні особливості. Наприклад, необхідно експериментально визначити концентрацію розчину слабкої оцтової кислоти титруванням $0,1$ моль-екв/л розчином гідроксиду натрію за ре-акцією (рис. 5.22): $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{CONa} + \text{H}_2\text{O}$



*a**б*

Рис. 5.22. Потенціометричне титрування розчину оцтової кислоти ($V = 200$ мл) 0,1 моль-екв/л розчином гідроксиду натрію: *a* — крива титрування; *б* — диференційна форма кривої титрування (хрестиком позначені результати обчислення кривої титрування)

За результатами титрування еквівалентний об'єм титранта склав $V_{\text{NaOH}} = 3,4$ мл, тоді визначається концентрація розчину оцтової кислоти дорівнює:

$$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}} \quad (z_{\text{CH}_3\text{COOH}} = z_{\text{NaOH}} = 1)$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{0,34 \cdot 0,1}{0,2} = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Відмінність характеру перебігу процесу титрування сильними основами (лугами) слабких кислот порівняно з наведеною вище нейтралізацією сильних кислот (див. рис. 5.20) полягає в такому.

По-перше, на початкових стадіях титрування до точки еквівалентності у розчині присутні ще недотитрована слабка кислота та її сіль, які утворюють буферну суміш, що впливає на хід залежності рН від об'єму лужного титранту та зменшує стрибок рН.

По-друге, точка еквівалентності лежить у лужному середовищі. Це пояснюється тим, що повна нейтралізація слабкої кислоти лугом призводить до утворення солі, яка зазнає гідролізу по аніону і піддужує розчин:



іонна форма гідролізу:



Криві кислотно-основного титрування можна отримати обчисленням величин pH розчинів реагентів, продуктів взаємодії та їх сумішей.

Нехай необхідно розрахувати криву потенціометричного титрування розчину оцтової кислоти з визначеною концентрацією $1,70 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчином гідроксиду натрію $0,1$ моль/л (рис. 5.22).

На початкових стадіях титрування оцтової кислоти до точки еквівалентності у розчині виникає її сіль, яка з недотитрованою кислотою утворює буферну суміш, де концентрація іонів гідрогену визначається співвідношенням концентрацій слабкої кислоти C_{HAc} і її солі C_{NaAc} :

$$C_{\text{H}^+} = K_{\text{HAc}} \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}},$$

а pH дорівнює:

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{HAc}} - \lg C_{\text{HAc}} + \lg C_{\text{NaAc}}$$

Під час титрування концентрація кислоти зменшується, а концентрація солі зростає, що супроводжується зміною pH буфера.

Наприклад, при нейтралізації $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л оцтової кислоти (при додаванні 1 мл лужного титранту) її концентрація у розчині спаде до $(1,70 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-3}) = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрація утвореної солі стане $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Водневий показник за цих умов дорівнюватиме:

$$\text{pH} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} - \lg 1,2 \cdot 10^{-3} + \lg 5 \cdot 10^{-4} = 4,38$$

Аналогічно, у разі нейтралізації $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л оцтової кислоти (додавання 2 мл титранту) її концентрація у розчині зменшиться до $(1,70 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-3}) = 0,70 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрація ацетату натрію зросте до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Тоді pH розчину становитиме:

$$\text{pH} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} - \lg 7 \cdot 10^{-4} + \lg 1 \cdot 10^{-3} = 4,92$$

Під час нейтралізації $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л оцтової кислоти (додавання 2,5 мл титранту) її концентрація стане $(1,70 \cdot 10^{-3} - 1,25 \cdot 10^{-3}) = 0,45 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а ацетату натрію $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Тоді

$$\text{pH} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} - \lg 4,5 \cdot 10^{-4} + \lg 1,25 \cdot 10^{-3} = 5,21$$

Точка еквівалентності титрування характеризується присутністю у розчині тільки продукту реакції нейтралізації — солі слабкої кислоти і сильної основи. Такі солі зазнають гідролізу по аніону, що спричиняє лужну реакцію середовища:



Величину рН розчину у точці еквівалентності можна оцінити обчисленнями за рівнянням рівноваги гідролізу ацетату натрію у такій послідовності. Константа гідролізу солі має вигляд:

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{HAc}} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{Ac}^-}}$$

Концентрацію OH^- -іонів можна виразити через відповідну їм концентрацію H^+ -іонів, оскільки за сталої температури добуток концентрації цих іонів є сталою величиною у воді та у розбавлених розчинах електролітів (іонний добуток води, $K_{\text{B}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$):

$$K_{\text{B}} = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{B}}}{C_{\text{H}^+}}; \quad K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{Ac}^-} C_{\text{H}^+}} K_{\text{B}}$$

Із останнього рівняння можна бачити, що константа гідролізу солі по аніону слабкої кислоти дорівнює:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{HAc}}}$$

Повернемось до початкового виразу для константи гідролізу солі.

За стехіометрією реакції гідролізу у стані рівноваги буде $C_{\text{HAc}} = C_{\text{OH}^-}$, а концентрація негідрозованих аніонів дорівнюватиме:

$$C_{\text{Ac}^-} = C_{\text{BAc}} - C_{\text{OH}^-},$$

де C_{BAc} — концентрація солі, утвореної у розчині при повній нейтралізації слабкої кислоти лугом.

Тоді можна записати:

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{NaAc}} C_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{HAc}}}$$

Оскільки гідроліз відбувається малою мірою, то $C_{\text{BAc}} \gg C_{\text{OH}^-}$ і наближено можна прийняти, що:

$$\frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{NaAc}}} \approx \frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{HAc}}} \quad \text{і} \quad C_{\text{OH}^-} \approx \sqrt{\frac{C_{\text{BaAc}} K_{\text{B}}}{K_{\text{HAc}}}}$$

Для визначення рН розчину солі необхідно обчислити концентрацію H^+ -іонів. Це можна зробити на підставі C_{OH^-} через іонний добуток води:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{B}}}{C_{\text{H}^+}}; \quad \frac{K_{\text{B}}}{C_{\text{H}^+}} = \sqrt{\frac{C_{\text{NaAc}} K_{\text{B}}}{K_{\text{HAc}}}}; \quad C_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_{\text{B}} K_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}}}$$

Отже, рН розчину солі, як продукту повної нейтралізації слабкої кислоти лугом, дорівнюватиме:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{B}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{HAc}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{NaAc}}$$

Враховуючи, що за звичайних умов $K_{\text{B}} = 10^{-14}$, можна записати

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{HAc}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{NaAc}}$$

Стосовно розглянутого випадку титрування $1,70 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину оцтової кислоти $0,1$ моль/л розчином гідроксиду натрію (рис. 5.22) рН середовища при повній нейтралізації у точці еквівалентності стано-втиме:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{HAc}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{NaAc}} = 7 - \frac{1}{2} \lg 1,74 \cdot 10^{-5} + \frac{1}{2} \lg 1,7 \cdot 10^{-3} = 8,0$$

При подальшому додаванні лужного титранту рівновага гідролізу солі зміщується вліво (за рахунок однойменного іона OH^-), гідроліз солі спадає і рН середовища починає визначатися насамперед, надлишком стандартного розчину NaOH проти стехіометричного. Наприклад, при додаванні титранту об'ємом $4,5$ мл створюється його надлишок в $1,1$ мл проти еквівалентного, що відповідає виникненню у середовищі збиткової концентрації NaOH близько $5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Через іонний добуток води можна оцінити відповідну концентрацію іонів гідрогену і рН розчину:

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{B}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{5,5 \cdot 10^{-4}} = 1,82 \cdot 10^{-11}; \quad \text{pH} = -\lg 1,82 \cdot 10^{-11} = 10,74$$

Розрахункові значення рН під час титрування розчину оцтової кислоти лугом, отримані за наведеними вище міркуваннями і формулами, позначені на рис. 5.22, *a* хрестиками. Вони близькі до кривої, отриманої експериментально.

На рис. 5.23 відображений приклад застосування потенціометричного титрування для визначення молекулярних мас речовин по функціональним групам. Він стосується знаходження середньої молекулярної маси технічної алкілбензолсульфо кислоти (АБСК) титруванням певного об'єму розчину її наважки стандартним розчином гідроксиду натрію:

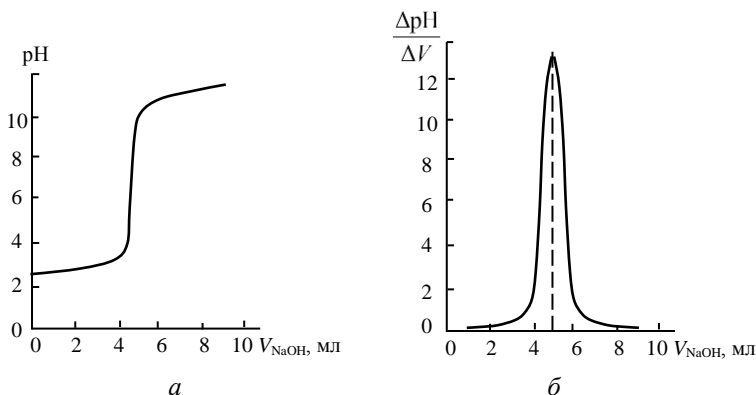
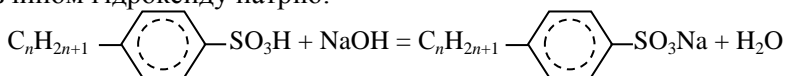


Рис. 5.23. Потенціометричне титрування 100 мл розчину наважки АБСК масою 0,1556 г стандартним розчином гідроксиду натрію з концентрацією 0,1 моль-екв/л:

a — крива титрування; *b* — диференційна форма кривої титрування

Еквівалентний об'єм титрану склав $V_{\text{NaOH}} = 4,9$ мл, а обчислена молярна концентрація АБСК дорівнює:

$$V_{\text{АБСК}} C_{\text{АБСК}} = V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}$$

$$C_{\text{АБСК}} = \frac{4,9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{0,1} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

У застосованому об'ємі розчину АБСК ($V_{\text{АБСК}} = 100$ мл) міститься кількість речовини $v_{\text{АБСК}} = 4,9 \cdot 10^{-4}$ моль. Тоді середня молярна маса технічного АБСК становитиме:

$$M = \frac{m_{\text{АБСК}}}{v_{\text{АБСК}}} = \frac{0,1556}{4,9 \cdot 10^{-4}} = 317 \text{ г/моль,}$$

а $n = 11-12$ у формулі технічної суміші речовин АБСК.

Результат титрування наближено узгоджується з даними вимірювання водневого показника вихідного розчину АБСК (за $v_{\text{NaOH}} = 0$), який становить $\text{pH} = 2,30$. АБСК — сильна одноосновна кислота, яка дисоціює за рівнянням:



Ураховуючи, що $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} \cong -\lg C_{\text{АБСК}}$, то концентрація речовини буде $C_{\text{АБСК}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а шукана молярна маса АБСК дорівнює:

$$M = \frac{0,1556}{5 \cdot 10^{-4}} = 311 \text{ г/моль.}$$

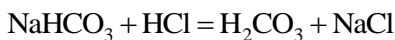
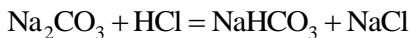
5.14.2. Потенціометричне титрування на основі реакцій обміну

Реакції обміну в розчинах електролітів можна виразити загальним рівнянням:



Вони мимовільно відбуваються у напрямку утворення слабких електролітів, важкорозчинних речовин або газів. За цих умов їх перебіг зумовлений зменшенням енергії Гібса системи ($\Delta G < 0$).

Для прикладу розглянемо титрування солі багатоосновної слабкої кислоти — карбонату натрію сильною соляною кислотою. Процес перебігає за стадіями:



Стадійність ходу реакцій визначає характер кривої титрування: вона складається з двох хвиль і має дві точки еквівалентності. Перша з них, відповідає утворенню кислій солі NaHCO_3 , друга — слабкій карбонатній кислоті (рис. 5.24).

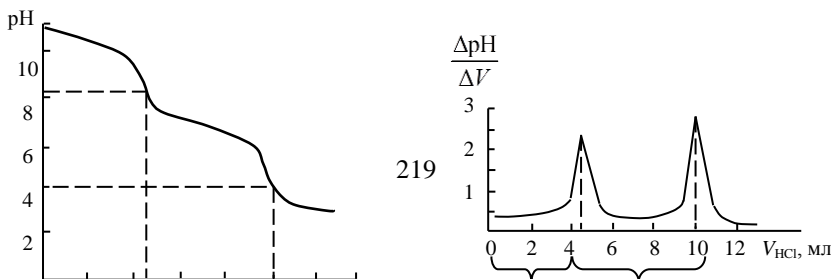


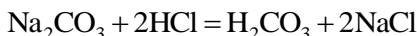
Рис. 5.24. Потенціометричне титрування розчину карбонату натрію ($V = 100$ мл) $0,1$ моль·екв/л розчином соляної кислоти:
 a — крива титрування; b — диференційна форма кривої титрування

Обчислення концентрації досліджуваного розчину солі Na_2CO_3 за еквівалентним об'ємом титранту за першим ступенем титрування ($V_{\text{екв}}(1)$) виконується за рівнянням:

$$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = V_{\text{екв}}(1) \cdot C_{\text{HCl}}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{V_{\text{екв}}(1) \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{0,1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Шукану концентрацію Na_2CO_3 можна обчислити за другим ступенем титрування ($V_{\text{екв}}(2)$), а також за загальним об'ємом титранту ($V_{\text{екв}}(1) + V_{\text{екв}}(2)$). В останньому випадку еквівалент солі Na_2CO_3 буде становити половину його молекули $E = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$, тобто число еквівалентності солі дорівнюватиме $z = 2$:



Тоді молярну концентрацію еквівалента (нормальність) обчислюють за співвідношенням:

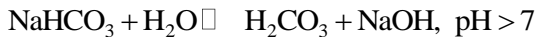
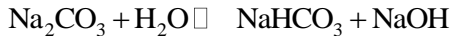
$$V \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \right) \cdot C \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \right) = (V_{\text{екв}}(1) + V_{\text{екв}}(2)) \cdot C_{\text{HCl}}$$

$$C \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \right) = \frac{(V_{\text{екв}}(1) + V_{\text{екв}}(2)) C_{\text{HCl}}}{V \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \right)} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{0,1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль-екв/л}$$

Визначається молярна концентрація вихідного розчину Na_2CO_3 становитиме:

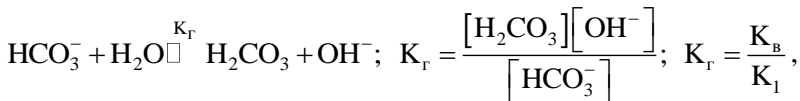
$$C_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{1}{2} C \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \right) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Водневий показник вихідного розчину карбонату натрію визначається гідролізом по аніону солі, яка утворена слабкою карбонатною кислотою і сильною основою:



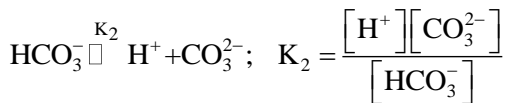
У першій точці еквівалентності початкова сіль Na_2CO_3 повністю відтитрована до NaHCO_3 , присутність якої визначає pH розчину. Особливість поведінки кислих солей слабких кислот в їх розбавлених розчинах полягає в одночасному перебігу реакцій:

- гідролізу кислого кислотного залишку:



де K_b — іонний добуток води; K_1 — константа дисоціації карбонатної кислоти за першим ступенем;

- дисоціації кислого кислотного залишку як слабкої кислоти за другим ступенем:



Перебігає взаємна нейтралізація стехіометричних кількостей іонів H^+ і OH^- до води і реакцію середовища починає визначати співвідношення глибини перебігу зазначених реакцій. Так, константа гідролізу гідрокарбонату натрію дорівнює:

$$K_r = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,27 \cdot 10^{-14}} = 2,34 \cdot 10^{-8},$$

а друга константа дисоціації карбонатної (вугільної) кислоти становить

$$K_2 = 4,68 \cdot 10^{-11}$$

Нерівність $K_1 \gg K_2$ пояснює лужну реакцію розчину у першій точці еквівалентності (рис. 5.24)

Друга точка еквівалентності відповідає стану, коли вихідна сіль (Na_2CO_3) повністю відтитрована сильною кислотою (HCl) до слабкої карбонатної кислоти, її концентрація у розчині буде $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 5.24).

Значення рН другої точки еквівалентності можна наближено обчислити, враховуючи тільки перший ступінь дисоціації слабкої H_2CO_3 :



Виходячи зі стехіометрії дисоціації кислоти для стану рівноваги можна записати: $C_{\text{H}^+} = C_{\text{HCO}_3^-}$, а рівноважна концентрація недисоційованої форми H_2CO_3 становить $C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - C_{\text{H}^+}$. Оскільки для слабкої кислоти $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \gg C_{\text{H}^+}$, то:

$$K_1 \approx \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}; C_{\text{H}^+} \approx \sqrt{K_1 C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}},$$

а значення рН дорівнюватиме:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\frac{1}{2} \lg K_1 - \frac{1}{2} C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

Для розглянутого випадку титрування 100 мл розчину з визначеною молярною концентрацією $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л рН другої точки еквівалентності буде становити:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg 4,27 \cdot 10^{-7} - \frac{1}{2} \lg 5 \cdot 10^{-3} = 4,33$$

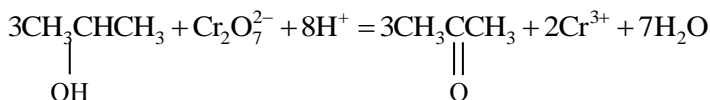
Ця величина близька до значення рН другої точки еквівалентності, отриману експериментально (рис. 5.24).

Після другої точки еквівалентності рН-середовища визначається надлишком титранту — розчину соляної кислоти концентрації 0,1 моль-екв/л.

5.14.3. Потенціометричне титрування на основі окисно-відновних реакцій

При окисно-відновному титруванні застосовують платиновий індикаторний електрод, чутливий до окисно-відновних перетворень речовин. Його потенціал вимірюють з використанням високоомного вольтметра проти хлорсрібного електрода порівняння і перераховують на нормальну водневу шкалу.

Наприклад, вміст ізопропанолу у розчині можна визначити його титруванням окисником — дихроматом амонію до ацетону у сульфатнокислому середовищі за реакцією (рис. 5.25):



Обчислення маси ізопропану в досліджуваному розчині виконують з урахуванням стехіометрії окисно-відновної реакції:

$$m_{\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3} = \frac{3V_{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7} C_{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M_{\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3}}{1000} \cdot \Gamma$$

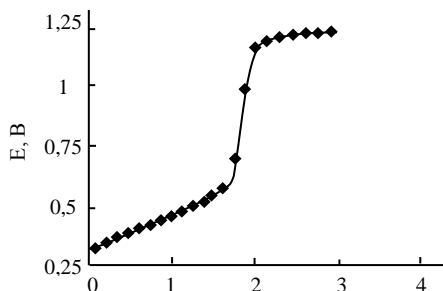


Рис. 5.25. Потенціометричне окисно-відновне титрування ізопропану у середовищі 0,1 моль/л H_2SO_4 титрантом 0,1 моль/л розчином $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

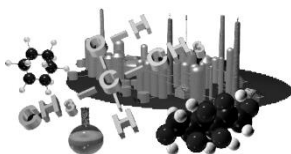
У наведеному випадку (рис. 5.25) шукана величина становить:

$$m_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} = \frac{3 \cdot 1,95 \cdot 0,1 \cdot 60}{1000} = 0,0351 \text{ г}$$

Вона практично дорівнює наважці для титрування ізопропанолу ($m_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} = 0,0362 \text{ г}$), відносна похибка становить 2,49 %.

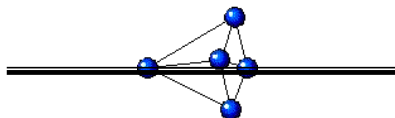
Розділ 6

СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН



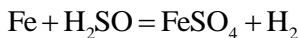
Наведені приклади доступних для експериментального виконання у студентському практикумі методів добування представників найважливіших класів неорганічних речовин.

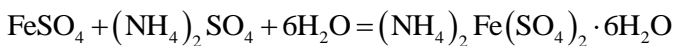
6.1. Розрахунки за рівняннями хімічних реакцій



Виконуючи розрахунки за хімічними рівняннями добування речовин враховують чистоту реагентів, агрегатний стан і фізико-хімічні властивості учасників реакцій, концентрацію розчинів, надлишок певних реагентів тощо.

Розглянемо приклад. Нехай завданням передбачений синтез 5 г солі Мора $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за такими реакціями:





Методика включає такі операції синтезу. Наважку порошку заліза, що містить 95 % чистої речовини, розчиняють під час нагрівання у 30 %-й сульфатній кислоті, яка береться у надлишку 1,1 від теоретичної кількості. Після повного розчинення заліза розчин фільтрують у фарфорову чашку і у ньому розчиняють наважку

сульфату амонію стехіометричної кількості. Реакційний розчин випарюють на водяній бані до початку кристалізації продукту, а потім кристалізацію продовжують при охолодженні у бані зі снігом або товченим льодом. Утворений осад відокремлюють фільтруванням через паперовий фільтр під вакуумом, використовуючи лійку Бюхнера. Кристали висушують при помірному нагріванні (60–70 °С) у сушильній шафі, охолоджують до кімнатній температури, зважують і обчислюють вихід продукту від теоретичного.

Обчислення за рівняннями синтезу полягає у визначенні мас або об'ємів вихідних речовин чи їх розчинів для одержання 5 г продукту за методикою синтезу. Для цього доцільно користуватися такою схемою. За умовою роботи необхідно добути 5 г солі Мора, що становить:

$$v = \frac{5 \text{ г}}{M_{(\text{сіль Мора})} \cdot \text{г/моль}} = \frac{5}{392} = 0,0127 \text{ моль}$$

За стехіометрію реакції необхідно взяти таку ж саму кількість чистого заліза, але з урахуванням його вмісту у вихідному порошку металу (95 %), маса наважки дорівнюватиме:

$$m(\text{Fe}) = v \cdot M(\text{Fe}) \frac{100}{95} = 0,0127 \cdot 55,85 \cdot 1,053 = 0,75 \text{ г}$$

Аналогічно обчислюють масу вихідного сульфату амонію:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = v \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,0127 \cdot 133,06 = 1,70 \text{ г}$$

Визначаючи масу чистої H_2SO_4 слід ураховувати, що цей реактив застосовується у молярному надлишку 1,1:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = v \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1,1 = 0,0127 \cdot 98,1 \cdot 1,1 = 1,37 \text{ г}$$

Оскільки використовується 30 %-й розчин сульфатної (сірчаної) кислоти, то об'єм, потрібний для його реакції, буде дорівнювати:

$$V(30\% \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{0,3\rho} = \frac{1,37}{0,3 \cdot 1,23} = 3,7 \text{ мл},$$

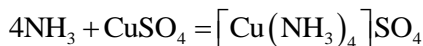
де ρ — густина 30 %-го розчину H_2SO_4 .

Після виділення продукту і визначення маси солі Мора обчислюють її вихід від теоретичного: $\frac{m(\text{сільМора})}{5} \cdot 100\%$.

Далі за допомогою характерних властивостей та реакцій слід підтвердити склад отриманої речовини. Наприклад, розчин продукту може мати значення рН відмінне від нейтрального середовища або водневого показника реагентів чи інших можливих сполук синтезу. Якщо добутий комплекс має інше забарвлення порівняно з вихідними речовинами, необхідно пояснити причини виникнення кольору з позицій теорії кристалічного поля або методу молекулярних орбіталей. Окремі частки, що входять до складу речовини, можуть давати якісні реакції, такі як забарвлення полум'я пальника іонами Na^+ , K^+ , Li^+ , Br^+ , Cl^- та ін., виділення аміаку та вуглекислого газу під час нагрівання, утворення осадів за наявності галогенід-іонів з певними катіонами, чи осадки окремих катіонів з іонами SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , OH^- . Скориставшись таблицею розчинності солей можна знайти та виконати необхідні реакції для якісного дослідження продуктів. В окремих випадках доцільним є застосування окисно-відновних реакцій.

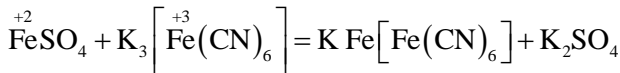
Наприклад, у разі солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ присутність солі амонію можна довести проведенням термічного розкладу сполуки з виділенням аміаку, який має характерний запах. Сіль Мора належить до подвійних солей, тому слід враховувати їх здатність до дисоціації у водному розчині за типом сильних електролітів з утворенням іонів NH_4^+ , Fe^{2+} та SO_4^{2-} .

Присутність зазначених іонів в розчині солі можна довести такими якісними реакціями:

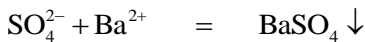


Виникає інтенсивно синє

забарвлення розчину

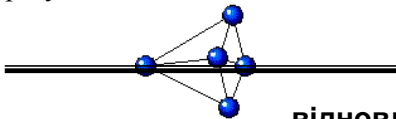


Червона кров'яна сіль Турнбулева синь



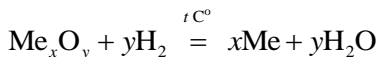
(у вигляді розчинних Білий осад
солей: BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

У лабораторному протоколі про виконання роботи необхідно обґрунтувати термодинамічну можливість і умови мимовільного перебігу досліджуваної реакції. Тому звіт про виконання синтезу тієї чи іншої сполуки доцільно оформляти за вимогами до журнальних наукових статей, які включають теоретичну частину, експериментальний розділ, обговорення (обґрунтування) результатів і висновки.



6.2. Добування металів відновленням їх оксидів воднем

Зміст методу показано рівнянням:



Термодинамічна можливість і температурні умови виконання процесів відновлення оксидів визначаються розглядом залежностей $\Delta G - T$ для реакцій утворення оксидів металів і води, віднесених до 1 моль спільного реагенту O_2 (підрозд. 4.9).

Процеси виконують в трубчастих печах. Вихідний оксид металу завантажують у фарфоровий або кварцовий човник, який уміщують у фарфорову або кварцову трубку, кінці якої закривають гумовими пробками зі скляними трубочками для підведення і відведення водню (рис. 6.1).

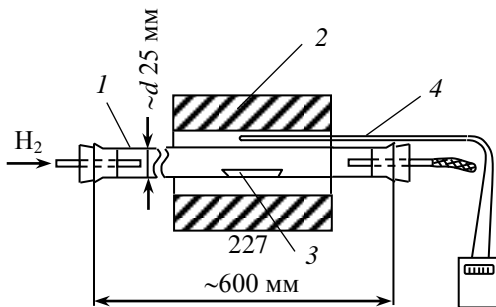


Рис. 6.1. Лабораторне устаткування
для відновлення оксидів металів воднем:
1 — реактор (фарфорова або кварцова трубка);
2 — електропіч; 3 — човник з оксидом; 4 — термopара

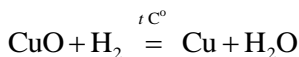
Для вимірювання температури використовують термopари, але у простих випадках легковідновних оксидів (до 500 °С) можна застосовувати термометри. Водень одержують в апараті Кіппа або в електролізері. Зібраний прилад перевіряють на герметичність. Для цього пропускають водень, а вихідну трубку занурюють на 3–4 см у воду. Якщо газ проходить через шар води, то прилад вважається герметичним.

У прилад (рис. 6.1) уміщують човник з наважкою оксиду (3–5 г), перевіряють устаткування на герметичність і пропускають без нагрівання сильний струм водню протягом 15 хв для витиснення повітря (для перевірки водень збирають у пробірку методом витиснення води, підпалюють, спостерігаючи характерний хлопок). Після витиснення усього повітря струмінь водню знижують до 1–2 бульбашок за секунду, трубку поступово нагрівають до необхідної температури і підтримують її до закінчення реакції відновлення оксиду. Поява вологи у газовідвідній трубці свідчить про перебіг процесу. Коли реакція наближається до закінчення, утворення води практично припиняється. Далі прилад без припинення потоку водню охолоджують.

Не можна розбирати гарячий реактор, оскільки водень під час контакту з повітрям за підвищеної температури здатний вибухати. Після цього зупиняють подавання водню, устаткування розбирають, визначають масу продукту та його вихід. За допомогою характерних хімічних реакцій підтверджують склад одержаної речовини.

6.2.1. Добування міді

Відновлення оксиду купруму (II) перебігає за реакцією:



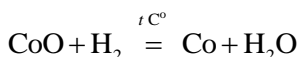
Оксид CuO — кристалічна речовина чорного кольору, температура розкладання 1026°C , не розчиняється у воді, спирті, але як амфотерна сполука реагує і розчиняється у лугах і кислотах.

Оксид купрум(II) з воднем починає повільно реагувати вже за температури 150°C . Для прискорення взаємодії процес проводять за температур $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ (приблизно 0,5 год). За цих умов мідь утворюється у вигляді червоної маси, яка легко роздрібноється.

Мідь — пластичний метал червоного кольору, температура плавлення $1084,5^{\circ}\text{C}$ і температура кипіння 2540°C .

6.2.2. Добування кобальту

Реакція воднетермічного процесу відбувається за рівнянням:



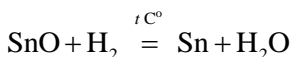
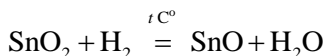
Оксид CoO — коричнева або оливково-зелена кристалічна речовина з температурою плавлення 1810°C (вище 390°C переходить у Co_3O_4), а вище 900°C — знову у CoO .

Відновлення оксиду кобальту(II) воднем починається близько 120°C , але для прискорення процесу його виконують за температури 400°C упродовж 0,5 год. Реакція завершується утворенням порошкоподібного продукту, стійкого у сухому повітрі.

Кобальт — це метал блідо-жовтого кольору з рожевим або блакитним відтінком, температура плавлення 1494°C , температура кипіння 2960°C .

6.2.3. Добування олова

Процес воднетермічного відновлення оксиду стануму(IV) відбувається за ступенями, першим з яких є утворення оксиду стануму(II) з подальшим його переходом у метал:

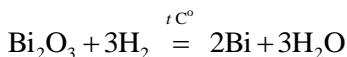


Оксид стануму (IV) — тверда біла речовина з температурою плавлення 1630 °С, нерозчинна у воді, амфотерна.

Оксид стануму (IV) починає відновлюватися до оксиду стануму (II) уже за температури 250 °С, а подальше утворення мета-лічного олова спостерігається за температури близько 385 °С. Ре-акцію зазвичай проводять упродовж 1,5 год. Отримують метал у сплавленому вигляді.

Металічне олово — м'який сріблясто-білий метал з температурою плавлення 231,91 °С і температурою кипіння 2620 °С, амфотерний: при розчиненні у кислотах утворює аквакомплекс стануму (II), а в лугах — гідроксокомплекс.

6.2.4. Добування бісмуту

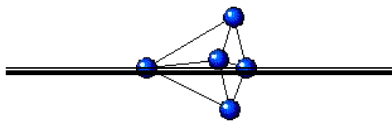


Оксид бісмуту (III) — кристалічна речовина блідо-жовтого кольору з температурою плавлення 825 °С і температурою кипіння 1890 °С, не розчиняється у воді, має основні властивості, тому розчиняється у кислотах з утворенням солей бісмуту і не розчиняється у розбавлених лугах.

Реакцію відновлення оксиду бісмуту (III) воднем виконують протягом 0,5 год за температури 320–400 °С. Метал утворюється у сплавленому вигляді і легко відокремлюється від човника.

Бісмут — м'який сріблясто-білий метал з рожевим відтінком, температура плавлення 271,4 °С, температура кипіння 1564 °С.

6.3. Добування металів електролізом водних розчинів їх солей

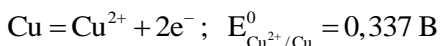


6.3.1. Електрохімічне рафінування міді

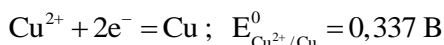
Мідь, яку виробляють у промисловості пірометалургійним методом, містить домішки інших металів і потребує очищення. Для отримання металу марок МО і М1 (вміст домішок не більше 0,05 %) і попутного вилучення більш благородних металів, наприклад, срібла, технічну мідь піддають електрохімічному рафінуванню. Електролітами слугують водні розчини мідного купоросу (

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), електропровідність яких підвищується додаванням сульфатної кислоти, Кисле середовище виключає також гідроліз сульфату купруму і утворення основних солей.

Технічну металургійну мідь застосовують як розчинні аноди, де основною електрохімічною реакцією є окиснення металу, який характеризується меншим електродним потенціалом, ніж вода та іони SO_4^{2-} . Анодна реакція:



На катоді відбувається реакція:



Для поліпшення якості катодних осадів міді до електролітів додають спеціальні ПАР (найпростішими з них є желатин, тіокарбамід та його похідні). Експерименти виконують в лабораторному електролізері (рис. 5.18), куди заливають розчин середнього складу (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 120–200

H_2SO_4 — 140–200

HCl — 0,01–0,04

Розчинними анодами слугують дві мідні плоскі прямокутні пластинки, які розташовують упритул до протилежних стінок посудини, катодом — мідна пластика (підложка з виміряною масою і площиною (з двох боків). Перед застосуванням електроди зачищають дрібним наждачним папером, знежирюють тампоном з нанесеною на нього «віденського вапна» або суміші тонкодисперсних порошоків CaO і MgO у співвідношенні 10:1 та промивають водою.

Далі катод активують у розчині 30 г/л H_2SO_4 протягом 1–2 хв, промивають водою, висушують та зважують. Підготовлені електроди вміщують в об'єм електроліту на відстані 1–2 см від його поверхні і днища. Після цього комірку підмикають до джерела постійного струму (випрямляч або акумулятор) і виконують електроліз за кімнатної температури при катодній густині струму $i_k = 100\text{--}200 \text{ А/м}^2$ ($i_k = 1\text{--}2 \text{ А/дм}^2$ або $i_k = 0,01\text{--}0,02 \text{ А/см}^2$), яка пов'язана з силою струму (I), який вимірюють у системі

амперметром, співвідношенням $i_k = \frac{I}{S_k}$, (де S_k — загальна площа катода). Термін електролізу 40–60 хв, після чого вимикають прилад, пластину катода промивають водою, висушують і зважують. Визначають масу осаду міді, його товщину та вихід за струмом.

6.3.2. Електрохімічне міднення

У практиці мідні покриття найчастіше застосовують як підложку товщиною 10–35 мкм перед нанесенням шарів інших металів (нікелю, срібла, золота тощо). Це пов'язане з тим, що купрум є електропозитивним металом $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$ і може захищати сталь від корозії тільки за рахунок механічної екрануючої дії.

У разі часткового порушення мідного покриття у струмопровідних агресивних середовищах виникає гальванічна пара ферум—купрум, у якій анодний процес електрохімічного корозійного руйнування локалізується на більш активному ферумі, у той час як катодні ділянки відновлення окисника, де корозія відсутня, концентруються на менш активному купрумі (катодне покриття). Робота такої контактної пари металів сприяє прискоренню корозії заліза (рис. 6.2). Анодна реакція корозії заліза: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$.

Катодна реакція відновлення корозійне активного окисника: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$.

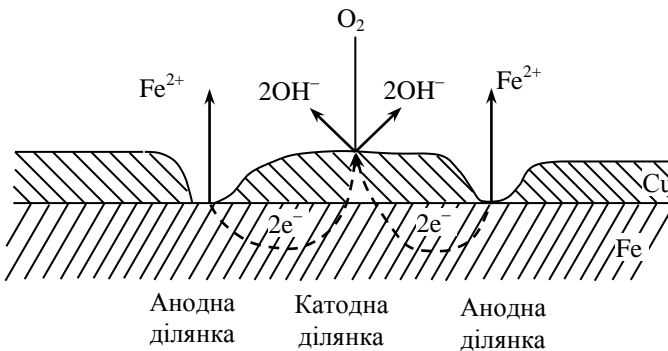


Рис. 6.2. Схематичне розташування катодних і анодних ділянок при корозії сталі з частково зруйнованим мідним покриттям у водно-сольових розчинах під дією розчиненого молекулярного кисню

Для процесів міднення застосовують різні типи електролітів, серед яких найбільш простими за складом та технікою виконання, стабільністю та величинами робочих густин катодного струму є сульфатні електроліти. Їх головний недолік — значне погіршення адгезії мідних покриттів на цинк, сталь, нікель та інші електронегативні метали та їх сплави. Значною мірою це зумовлено тим, що більш активний метал основи здатний відновлювати катіони купруму з його солей у металічний стан, послаблює зчеплення електролітичної міді з підложкою.

Для нанесення мідних покриттів застосовують лабораторний електролізер (див. рис. 5.18) і наведену у попередньому досліді методику підготування поверхонь металів електродів. Застосовують водний розчин електролітів, який містить (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 200

H_2SO_4 — 50–100

У нього опускають два мідних аноди і попередньо виміряний і зважений катодний метал-підложку. Електроліз проводять за густиною катодного струму $i_k = 100 - 200 \text{ А/м}^2$ ($i_k = 1 - 2 \text{ А/дм}^2$) протягом 30 – 40 хв.

Після закінчення електролізу і повного вимкнення системи від джерела постійного струму катод промивають водою, висушують і зважують. Збільшення маси катоду дає масу отриманого осаду міді, на підставі чого визначають вихід металу за струмом і товщину нанесеного шару міді.

6.3.3. Електрохімічне цинкування

Цинк є електронегативним елементом, тому під час часткового руйнування його покриттів на сталі утворюються гальванічні елементи, у яких корозії зазнає цинкове покриття (анодний процес), а на відкритих ділянках заліза локалізується неруйнівний катодний процес, наприклад, відновлення окисника середовища — молекулярного кисню. Такі металічні покриття належать до анодних. Отже, важливою функцією цинкових покриттів поряд з механічним екрануванням поверхні основного металу є його електрохімічний захист, який називають

протекторним захистом (рис. 6.3). Анодна реакція корозії цинку:
 $Zn = Zn^{2+} + 2e^{-}$.

Катодна реакція відновлення корозійно активного окисника:
 $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} = 4OH^{-}$.

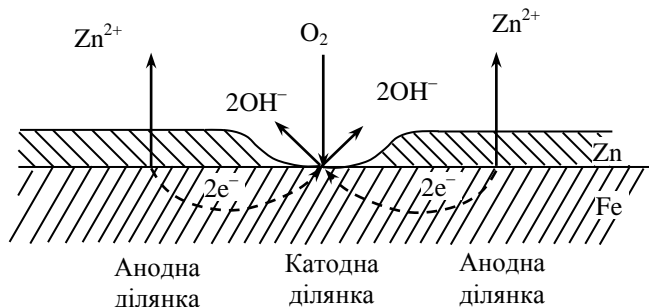


Рис. 6.3. Схематичне розташування катодних і анодних ділянок при корозії оцинкованого заліза з частково зруйнованим цинковим покриттям у водно-сольових розчинах під дією розчиненого молекулярного кисню

Для цинкування в електролізер (див. рис. 5.18) заливають робочий розчин електролітів складу (г/л):

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 215

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 30

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 50

Декстрин 10

pH 3,8 –

4,5

Присутність в основному розчині сульфатів лужних металів підвищує його електропровідність. Для отримання якісних дрібнокристалічних покриттів до розчину додають ПАР, наприклад, декстрин, який сприяє підвищенню катодної поляризації. Водневий показник підтримують у межах pH = 3,8 – 4,5. У випадку зростання кислотності середовища катодний вихід цинку за струмом зменшується внаслідок паралельного процесу відновлення іонів водню. Навпаки, при низькій кислотності (pH > 5) відбувається небажане утворення у прикатодному шарі

розчину гідроксиду цинку, який включається в катодний осад металу і погіршує якість покриття.

В електролізер (див. рис. 5.18) завішують два цинкових аноди, а між ними — один катод — сталеву або мідну пластинку з виміряною з двох боків площею і масою. Підготовка металічних електродів описана у попередніх дослідах. Електроліз проводять при катодній густині струму $i_k = 200 - 300 \text{ А/м}^2$ протягом 40 – 60 хв за кімнатної температури. Цинкові аноди окиснюються ($\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$), метал виділяється на катоді внаслідок розряду його простих гідратованих іонів ($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$).

Після закінчення процесу електролізу катод промивають водою, висушують і зважують. Визначають масу отриманого осаду цинку, його вихід за струмом і товщину покриття.

Цинк — сріблясто-білий метал з температурою плавлення 419,5 °С та температурою кипіння 906 °С, амфотерний.

У вологій атмосфері цинкові покриття зазнають окиснення. Для підвищення їх корозійної стійкості виконують захисне хроматування оцинкованих виробів протягом 0,1 – 0,3 хв у розчині складу (г/л):

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	150 – 200
Na_2SO_4	8 – 12

6.3.4. Електрохімічне нікелювання

Нікель у ряду напруг розташований до гідрогену, його потенціал має від'ємне значення $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$. Разом з цим він схильний до пасивації оксидними плівками, що викликає зміщення його потенціалу у позитивний бік і забезпечує стійкість металу проти корозійного руйнування у повітрі, розчинах лугів та деяких кислот.

Нікелеві покриття мають щільну тонку структуру, їх можна полірувати до дзеркального блиску і вони здатні виконувати захісно-декоративну функцію.

У разі часткового руйнування нікелевого поверхневого шару на залізі корозійне руйнування основного металу прискорюється, на ньому локалізуються анодні ділянки, а на покритті — катодні. Тому нікель захищає сталь тільки за рахунок її механічного блокування і не допускає руйнування покриття.

Для нікелювання металів застосовують розчини електролітів складу (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140 – 200	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60 – 80	
H_3BO_3	25 – 40	
NaCl	30 – 40	
pH		5,2 –

5,8

Перед використанням визначають за допомогою рН-метра водневий показник розчину і, якщо необхідно, доводять його до вказаного значення за допомогою 0,5 – 1 моль/л розчином H_2SO_4 або розчином NaOH такої самої концентрації.

Схема устаткування для виконання електроосадження нікелю наведена раніше (див. рис. 5.18).

Застосовують два нікелевих аноди, які розташовують уздовж проілежних стінок електролізеру і мідний катод з вимірною площею з двох боків пластинки і встановленою масою.

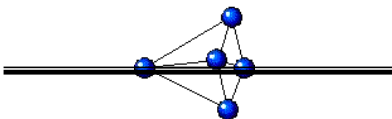
Перед використанням, поверхні електродів готують так, як описано у попередніх дослідях.

Електроліз виконують при катодній густині струму $i_k = 50 - 200 \text{ A/m}^2$ протягом 30 – 40 хв за кімнатної температури. Після вимкнення приладу катод промивають водою, висушують і зважують.

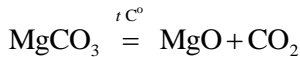
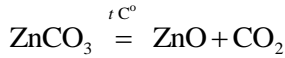
Визначають масу отриманого осаду цинку, його вихід за струмом і товщину покриття.

Нікель — сріблясто-білий пластичний метал з температурою плавлення $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ та температурою кипіння $2900 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.4. Добування оксидів металів



6.4.1. Добування оксидів металів термічним розкладанням карбонатів



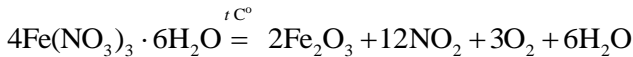
У фарфоровий тигель уміщують наважку карбонату цинку або карбонату магнію і прожарюють у муфельній печі за температури 500 – 600 °С протягом 0,5 – 1 год.

Реакцію розкладів карбонатів можна вважати закінченою, якщо під час розчинення проби реакційної маси у соляній кислоті не виділяється вуглекислий газ (проба на відсутність вихідного карбонату).

Оксиди ZnO (температура плавлення 1975 °С) і MgO (температура плавлення 2825 °С) — тверді речовини білого кольору, гігроскопічні, їх зберігають у щільно закритій склянці.

6.4.2. Добування оксидів металів термічним розкладанням нітратів

6.4.2.1. Оксид феруму (III)



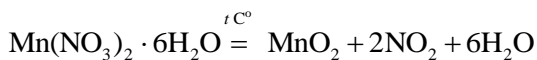
Гексагідрат нітрату феруму (III) — безбарвна гігроскопічна речовина.

Наважку нітрату феруму $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ уміщують у фарфорову чашку і нагрівають до плавлення, а потім, безперервно перемішуючи скляною паличкою — до твердіння.

Для повного видалення кристалізаційної води і розкладання основних нітратів суміш переносять у фарфоровий тигель і прожарюють у муфельній печі за температури 500–600 °С протягом 1 год. Якщо вихідна сіль була достатньо чистою, то оксид феруму (III) містить домішки лише у кількості тисячних долей проценту.

Оксид Fe_2O_3 — тверда речовина цегляно-рожевого кольору (температура плавлення 1565 °С (з розкладанням), стійка у повітрі).

6.4.2.2. Оксид мангану (IV)



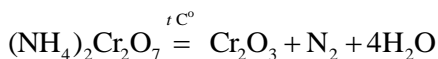
Нітрат мангану (II) — рожеві кристали з температурою розкладання $> 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, добре розчиняється у воді (134 г в 100 г H_2O за температури $18\text{ }^{\circ}\text{C}$) і спирті, гігроскопічна речовина (утворює різні гідрати, наприклад, гексагідрат).

Оксид мангану (IV) добувають прожарюванням гексагідрату нітрату мангану (II) за температури $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ до повного віддалення оксидів нітрогену.

Дослід виконують у фарфоровій чашці або тиглі у витяжній шафі. Після охолодження маси її промивають розбавленою нітратною кислотою, фільтрують на скляному фільтрі Шотта під вакуумом і висушують у повітрі.

Оксид MnO_2 — тверда речовина темно-сірого або темно-коричневого кольору з температурою розкладання $> 580\text{ }^{\circ}\text{C}$, стійка у повітрі, не розчиняється у воді.

6.4.3. Добування оксиду хрому (III) термічним розкладанням дихромату амонію (реакція «Вулкану»)



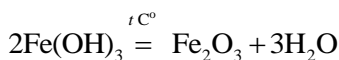
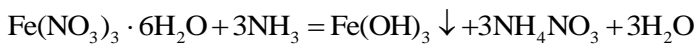
Дихромат амонію — оранжево-червона кристалічна речовина з температурою розкладання $\approx 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, розчиняється у воді (29,18 % за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) та спирті.

Невелику наважку порошку $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ уміщують у фарфорову чашку у формі гірки. На її вершині паличкою роблять невелику лунку, куди заливають трошки етилового спирту ($\approx 1\text{ мл}$). Спирт підпалюють сірником для ініціювання початку екзотермічної реакції і спостерігають інтенсивний перебіг розкладу вихідної солі, що нагадує виверження вулкану.

Твердим продуктом є зелений оксид хрому (III), який після завершення процесу збирають для зважування, підтвердження складу і визначення виходу реакції.

Оксид хрому (III) — темно-зелена кристалічна речовина з температурою плавлення $2340\text{ }^{\circ}\text{C}$ та температурою кипіння $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$, не розчиняється у воді.

6.4.4. Добування оксидів металів термічним розкладанням гідроксидів



Вихідними речовинами для добування гідроксиду феруму (III) можуть слугувати різні солі феруму (III), наприклад, гексагідрати нітрату або хлориду феруму (III).

До 10 % розчину солі феруму (III), підігрітого до температури 50 – 60 °С, доливають 10 %-й надлишок 10 %-го водного розчину аміаку (до виникнення стійкого запаху аміаку).

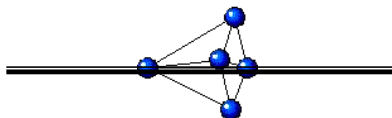
Точну концентрацію розчину аміаку визначають його потенціометричним титруванням стандартним розчином соляної кислоти. Гідроксид феруму (III) випадає в осад, його багаторазово промивають декантацією гарячою водою, фільтрують під вакуумом з використанням лійки Бюхнера і промивають на фільтрі водою.

Гідроксид феруму (III) — бура аморфна речовина з температурою розкладання 500 °С, не розчиняється у воді.

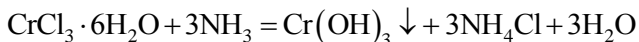
Одержаний гідроксид феруму (III) переносять у фарфорову чашку, висушують у сушильній шафі, після чого прожарюють у муфельній печі за температури 700 °С протягом 1–2 год.

Оксид феруму (III) — темно-червона речовина з температурою плавлення 1565 °С (з розкладанням), не розчиняється у воді.

6.5. Добування гідроксидів металів з їх солей



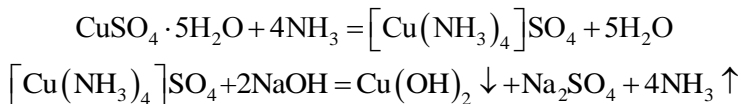
6.5.1. Гідроксид хрому (III)



Гексагідрат хлориду хрому (III) масою 4,8 г розчиняють у 200 мл води. Додають до нього 40 мл 2 моль/л розчину аміаку, концентрацію якого попередньо визначають потенціометричним титруванням стандартним розчином соляної кислоти. Утворений осад відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера), тричі промивають водою на фільтрі і висушують у повітрі.

Гідроксид хрому (III) — сіро-зелена або сіро-блакитна аморфна тверда речовина з температурою розкладання > 100 °C, не розчиняється у воді.

6.5.2. Гідроксид купруму (II)

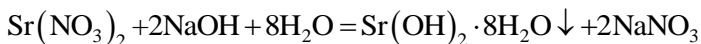


Пентагідрат сульфату купруму (II) (мідний купорос) — синя кристалічна речовина, зневоднюється за температури 258 °C.

До насиченого розчину мідного купоросу, нагрітого до температури 70 °C, додають 10 %-й розчин аміаку до утворення інтенсивно синього розчину комплексної сполуки. Рідину профільтровують і до фільтрату краплями додають розчин гідроксиду натрію. Зелений осад відділяють фільтруванням від вакуумом на фільтрі Шотта, промивають теплою водою (40 °C) і висушують у повітрі.

Гідроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — тверда речовина зелено-блакитного кольору, не розчиняється у воді, при нагріванні розкладається.

6.5.3. Гідроксид стронцію

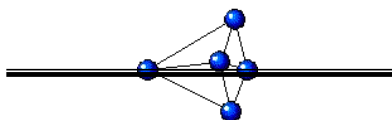


Нітрат стронцію — кристалічна речовина з температурою плавлення 645 °C, добре розчиняється у воді і погано у спирті та ацетоні.

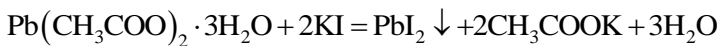
Зважують 5 г нітрату стронцію і готують його насичений розчин за температури 20 °C (розчинність солі за такої температури становить 70,5 г на 100 г води). В реакцію беруть 2,3 г гідроксиду натрію (20 %-й надлишок від теоретично необхідної кількості). Твердий NaOH перед використанням промивають у стакані 4 мл спирту (спирт розчиняє поверхневий шар карбонату натрію). Після цього NaOH розчиняють у 6–7 мл води і розчин, помішуючи паличкою, приливають до розчину нітрату стронцію. Випавші при цьому кристали продукту відділяють від розчину фільтруванням під вакуумом на фільтрі Шотта, або за допомогою центрифугування.

Продукти очищують кристалізацією з води. Для цього їх переносять з фільтра в стакан, приливають невелику кількість води і нагрівають до кипіння. Підтримуючи кипіння, додають потроху води до повного розчинення речовини (її розчинність під час кипіння води дорівнює 47,7 г у 100 г води). Після охолодження виділяються безбарвні кристали $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Їх відділяють фільтруванням під вакуумом на лійці Бюхнера і висушують між листами фільтрувального паперу. Продукт $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — безбарвна кристалічна речовина, яка кристалізується з водних розчинів і зневоднюється за температури 100 °С.

6.6. Добування галогенідів металів



6.6.1. Йодид п्लомбуму (II)

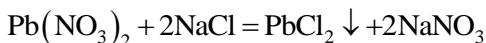


Ацетат п्लомбуму (II) тригідрат (свинцевий цукор) — кристалічна речовина, добре розчиняється у воді і гліцерині, за температури 75 °С плавиться і зневоднюється.

Наважку йодиду калію масою 13 г і наважку кристалогідрату ацетату свинцю масою 15 г окремо розчиняють у 30 мл гарячої води. До гарячого розчину йодиду калію додають гарячий розчин ацетату п्लомбуму. Одержаний осад відфільтровують під вакуумом (лійка Бюхнера), промивають на фільтрі 5–7 разів холодною дистильованою водою і висушують.

Сіль PbI_2 — жовтий порошок, у кристалічному вигляді — блискучі золотисті листочки (температура плавлення 412 °С, температури кипіння 954 °С), погано розчиняється у холодній воді, значно краще — у гарячій.

6.6.2. Хлорид п्लомбуму (II)



Нітрат п्लомбуму (II) — кристалічна речовина (температура розкладання $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), яка добре розчиняється у воді.

Наважку 12 г нітрату п्लомбуму розчиняють в 20 мл води. Теоретично обчислюють необхідну (за рівнянням реакції) кількість хлориду натрію, беруть його наважку і розчиняють її у мінімальному об'ємі води. Розчини реагентів змішують між собою і спостерігають утворення білого кристалічного осаду.

Після осадження продукту рідину зливають декантацією, а до осаду додають 220–250 мл води і кип'ятять до повного його розчинення. Після охолодження з розчину випадають білі кристали хлориду п्लомбуму. Їх відокремлюють від рідини фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера) і висушують між листами фільтрувального паперу.

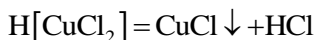
Сіль PbCl_2 — речовина білого кольору. Кристалізується у вигляді блискучих ромбічних голок (температура плавлення $501\text{ }^{\circ}\text{C}$). Погано розчиняється у холодній воді (1,14 г в 100 г води за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), добре — у гарячій.

6.6.3. Хлорид купруму (I)



За кімнатної температури готують насичений розчин еквівалентної суміші сульфату купруму (мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) і хлориду натрію.

Розчин нагрівають до $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ і пропускають через нього сірчистий газ до припинення випадіння білого осаду хлориду купруму (I). Осад відокремлюють від розчину фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера). Продукт на фільтрі промивають водою і висушують за температури $60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$.



У хімічному стакані готують розчин хлориду купруму (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в концентрованій соляній кислоті (37 %, $\rho = 1,19\text{ г/см}^3$), яку беруть утричі більше порівняно з реакцією.

До нього надають наважку порошку міді, накривають годинниковим склом і обережно кип'ятять суміш протягом 25–30 хв на азбестовій сітці. Після чого рідину зливають декантацією у

хімічний стакан з 3–4-х кратним об'ємом холодної води, запобігаючи попаданню у нього металічної міді, яка не вступила у реакцію.

Через 10–15 хв білий осад відділяють фільтруванням під вакуумом, промивають двома порціями розчину сірчистої кислоти (можна використовувати суміш розбавлених розчинів Na_2SO_3 і HCl , які взяти в об'ємному співвідношенні 2:1) і спиртом. Отриманий хлорид міді (I) висушують, зважують і визначають його вихід.

Сіль CuCl — білий дрібнодисперсний порошок (температура плавлення $450\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $1212\text{ }^\circ\text{C}$), погано розчиняється у холодній воді і гідролізується у гарячій. На повітрі він поступово окиснюється до основного хлориду купруму (II) зеленого кольору. Зберігають у щільно закупорених склянках.

6.6.4. Бромід купруму (I)

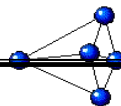
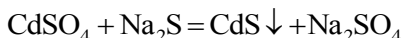


Готують два окремих еквімолекулярних водних розчини вихідних солей. Один з них містить мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у рівній за масою кількості води, другий — так само — бромід калію. Розчини зливають разом і нагрівають до температури $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ і через них пропускають струмінь сірчистого газу (SO_2) до припинення випадіння броміду купруму (I). Осаджений продукт промивають декантацією 3–4 рази водою, яка насичена вуглекислим газом (CO_2), і віділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера).

Сіль CuBr — безбарвна кристалічна речовина (температура плавлення $488\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $1350\text{ }^\circ\text{C}$). У повітрі вона окиснюється з виникненням темно-зеленого забарвлення. речовину зберігають у щільно закупорених склянках.

6.7. Добування сульфідів металів

6.7.1. Сульфід кадмію

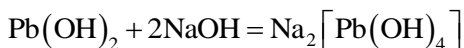
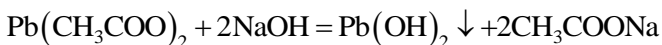


Сульфат кадмію — безбарвна, кристалічна речовина, добре розчиняється у воді (43,5 % мас. за температури 25 °С), не розчиняється в органічних речовинах.

Готують два окремих 10 %-х розчинів вихідних речовин. До розчину сульфату кадмію додають розчин сульфідну натрію, який беруть із 5 %-м надлишком проти теоретичного за стехіометрією реакції. Утворюється жовтий осад сульфідну кадмію. Його відокремлюють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера) і висушують.

Сіль CdS — тверда речовина від лимонно-жовтого до оранжево-червоного кольору, стійка у повітрі.

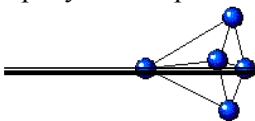
6.7.2. Сульфід п्लомбуму (II)



Ацетат п्लомбуму масою 1,5 г розчиняють у стакані в 100 мл води і додають до нього невеликими порціями концентрованої розчин гідроксиду натрію до розчинення осаду гідроксиду п्लомбуму, який спочатку утворюється. До одержаного розчину гідрок-сокомплексу п्लомбуму доливають 100 мл розчину, який містить

1,7 г тіокабаміду. Суміш нагрівають і кип'ять упродовж 10 хв. Утворений осад відокремлюють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера), промивають на фільтрі водою до зникнення лужної реакції у промивних водах і висушують за температури

60–80 °С у сушильній шафі. Сіль PbS — тверда речовина свинцево-сірого кольору з металічним блиском (температура плавлення 1114 °С, температура возгонки 1281 °С). Стійка у повітрі, не розчиняється у воді. На відміну від сульфідну п्लомбуму, добутого осадженням із водних розчинів сірководнем, одержаний продукт має кристалічну структуру.



6.8. Добування кислот

6.8.1. α -станатна (α -олов'яна) кислота



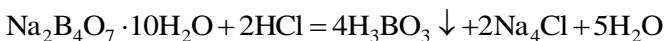
До водного розчину хлориду стануму (IV) (5 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл води, у разі необхідності для повного освітлення розчину до нього додають декілька крапель розбавленої соляної кислоти), доливають 5 %-й надлишок 10–12 %-го водного аміаку (густина 0,96 г/мл). Випадає драглистий білий осад α -станатної кислоти. Його багаторазово промивають дистильованою водою методом декантації для вилучення основної частини адсорбованих іонів. Промивання виконують доти, доки промивні води не стануть нейтральними за лакмусом. Після цього продукт вилучають фільтуванням під вакуумом і додатково промивають на фільтрі водою.

Отриману α -олов'яну кислоту висушують у повітрі за кімнатної температури і розтирають у порошок. Однак при цьому кислота частково переходить у β -форму.

Кислота H_4SnO_4 — біла склоподібна речовина, старіння якої супроводжується дегідратацією з утворенням β -станатної кислоти (під час нагрівання процес прискорюється).

Свіжоодержаний вологий продукт розчиняється у сульфатній, соляній і нітратній кислотах, а також у розчинах лугів.

6.8.2. Борна кислота



Сіль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) — біла кристалічна речовина, температура плавлення 64 °С (з розкладанням). Готують 25 мл насиченого розчину бури (розчинність $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 100 г води: 7,9 г за температури 20 °С і 133,4 г за температури 90 °С). Розчин нагрівають до кипіння і під час кипіння поступово додають розчин 25 %-ої соляної кислоти до сильнокислої реакції.

Суміші дають настоятися, після чого утворений осад ортоборної кислоти відокремлюють фільтруванням під вакуумом з використанням лійки Бюхнера і колби Бунзена, промивають на фільтрі невеликою кількістю холодної води.

Для одержання чистої речовини ортоборну кислоту перекристалізують з води. Для цього до неї в стакані додають

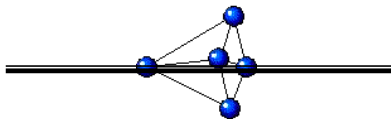
невелику кількість води, нагрівають до кипіння і поступово доливають мінімальну кількість води до повного розчинення осаду.

Далі розчин охолоджують і кристали кислоти відділяють фільтруванням під вакуумом. Кристали висушують між листами фільтрувального паперу.

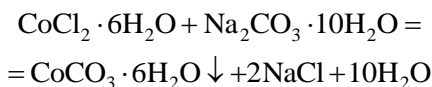
Ортоборна кислота H_3BO_3 — безбарвна кристалічна речовина з температурою плавлення $170,9\text{ }^\circ\text{C}$ (з розкладанням), під час повільного нагрівання за температури $107,5\text{ }^\circ\text{C}$ перетворюється на полімерні метаборні кислоти $(\text{HBO}_2)_n$, а за температури $160\text{ }^\circ\text{C}$ — B_2O_3 .

Розчинність ортоборної кислоти у воді: 2,60 % мас. за нульової температури, 4,80 % за температури $20\text{ }^\circ\text{C}$, 10,35 % за температури $50\text{ }^\circ\text{C}$, 28,7 за температури $100\text{ }^\circ\text{C}$. Забарвлює полум'я пальника у зелений колір.

6.9. Добування солей оксигенвмісних кислот



6.9.1. Карбонат кобальту



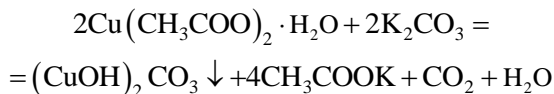
Вихідна сіль $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — кристалічна речовина червоного кольору з температурою плавлення $87\text{ }^\circ\text{C}$, ступінчасто зневоджується під час нагрівання до $140\text{ }^\circ\text{C}$ у безводний CoCl_2 — кристали блакитного кольору. Гексагідрат хлориду кобальту (II) добре розчиняється у воді.

До нагрітого ($40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$) розчину хлориду кобальту (11 г солі в 30 мл води) поступово додають постійно помішуючи гарячий розчин карбонату натрію (16 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 12 мл води).

Осад продукту відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера), промивають на фільтрі великою кількістю води для вилучення іонів Cl^- (проба нітратом срібла) і висушують за температури $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$.

Сіль $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — червоно-рожевий порошок, у воді практично не розчиняється.

6.9.2. Основний карбонат купруму (II). Малахіт



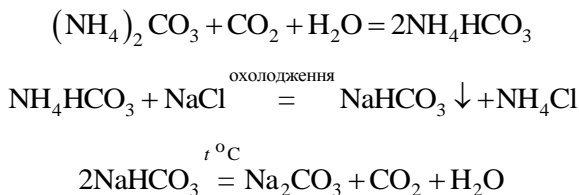
Моногідрат ацетату купруму (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — темно-зелені кристали з температурою плавлення 115°C (з розкладанням), розчиняється у воді (7,2 г в 100 г H_2O за температури 20°C), а також у спиртах і ефірах.

Зважують 7 г ацетату купруму (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і розчиняють його в 50 мл води. Готують розчин, який містить еквівалентну кількість карбонату калію (4,8 г солі в 60 мл води). Розчин карбонату калію вливають у розчин солі купруму (II) і нагрівають до температури 100°C . Після охолодження утворений осад промивають водою методом декантації і фільтрують під вакуумом на лійці Бюхнера.

Продукт висушують у сушильній шафі за температури $120\text{--}130^\circ\text{C}$.

Гідроксокарбонат купруму (II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (мінерал малахіт) — зелена дрібнокристалічна речовина, яка майже не розчиняється у воді. Під час її нагрівання до 200°C розкладається на CuO , H_2O і CO_2 .

6.9.3. Карбонат натрію (кальцинована сода)



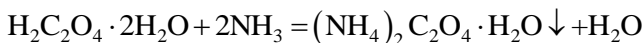
Сіль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — безбарвні кристали, за незначного нагрівання легко розкладаються з утворенням NH_3 і гідрокарбонату амонію.

Готують 20 мл 30 %-го розчину хлориду натрію. До нього додають 5 г карбонату амонію, розчиненого у мінімальній кількості води. Суміш переливають у високий скляний циліндр і насичують її сильним струменем вуглекислого газу із апарата Кіппа. Через 15–20 хв рідина починає мутніти і з неї випадає осад гідрокарбонату натрію (питна сода).

Одержаний осад відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера) і промивають на фільтрі холодною водою. Після цього осад переносять у фарфорову чашку і прожарюють для переводу гідрокарбонату натрію у карбонат.

Сіль Na_2CO_3 — біла кристалічна речовина, розчинна у воді (17,7 % за температури 20 °С, 31,3 % за температури 100 °С), гігроскопічна, поглинає CO_2 з повітря.

6.9.4. Оксалат амонію

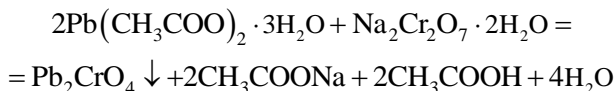


Дигідрат шавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — біла кристалічна речовина з температурою плавлення 101,5 °С.

Розчиняють 10,4 г дигідрату шавлевої кислоти у 16 мл дистильованої води за температури 60 °С. Фільтрують через воронку для гарячого фільтрування у фарфорову чашку, у який уміщено 144,2 мл концентрованого розчину аміаку (густина 0,91 г/мл). Розчин швидко охолоджують до 25 °С при безперервному помішуванні. Кристали, які утворилися, відокремлюють фільтруванням під вакуумом і висушують на фільтрувальному папері за кімнатної температури.

Моногідрат оксалату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — безбарвні кристали ромбічної форми, розчинні у воді (30 %) і погано у спирті.

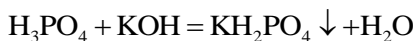
6.9.5. Хромат плюмбуму (II)



Розчиняють 8 г ацетату п्लомбуму (II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у 45 мл гарячої води (75–80 °С). Якщо появляється каламуть, то додають 1–2 мл оцтової кислоти і фільтрують. До теплого розчину ацетату п्लомбуму (35–40 °С) приливають теплий фільтрований розчин дихромату натрію (3,5 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 45 мл води). Масу перемішують і дають відстоятися. Осад відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера) і промивають на фільтрі водою. Продукт реакції висушують у сушильній шафі за температури 100–110 °С, розминаючи грудочки.

Хромат п्लомбуму (II) — яскраві лимонно-жовті кристали, температура плавлення 844 °С, не розчиняється у воді, у природі — мінерал крокоїт.

6.9.6. Дигідрофосфат калію



Чиста ортофосфатна кислота — безбарвна кристалічна речовина (температура плавлення 42,35 °С), розчиняється у воді, триосновна ($K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$).

Під час визначення мас вихідних речовин урахувують, що ортофосфатна кислота застосовується у вигляді 65 %-го водного розчину (густина 1,57 г/мл), а вміст гідроксиду калію у комерційному препараті становить 90 % (решта вода і карбонат калію K_2CO_3).

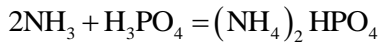
Наважку гідроксиду калію уміщують у стакан і розчиняють у мінімальному об'ємі води, перемішуючи скляною паличкою.

Необхідну за стехіометрією реакції масу фосфатної кислоти (молярне співвідношення $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{KOH} = 1:1$) беруть мірним циліндром, виливають у хімічний стакан і розбавляють рівним об'ємом води.

Після цього розчин лугу поступово помішуючи вливають у розчин кислоти. Одержаний розчин переносять у фарфорову чашку та випарюють його на водяній бані до появи кристалів і далі охолоджують льодом. Кристали продукту відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера), переносять на сухий паперовий фільтр і висушують у повітрі.

Кисла сіль KH_2PO_4 — безбарвна кристалічна речовина.

6.9.7. Гідрофосфат амонію

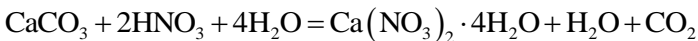
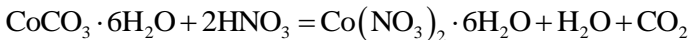


При розрахунках розчинів вихідних речовин, необхідних для одержання певної маси продукту, слід виходити із того, що аміак використовується у вигляді 25 %-го водного розчину (густина 0,91 г/мл), а ортофосфатна кислота має концентрацію 95 % (густина 1,80 г/мл).

Потрібний для реакції об'єм 95 %-ої ортофосфатної кислоти уміщують у хімічний стакан і краплями ретельно перемішуючи додають до нього надлишок у 1,3 рази проти теоретичного 25 %-го розчину аміаку. Одержаний розчин, який повинен мати лужну реакцію, охолоджують льодом. Через деякий час кристали продукту відокремлюють фільтруванням під вакуумом, промивають на фільтрі невеликою кількістю ацетону і висушують у повітрі.

Гідрофосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — безбарвна кристалічна речовина, розкладається з виділенням NH_3 (тиск розкладання 26,7 Па за температури 50 °С, 146,8 Па за температури 70 °С і 760 Па за температури 90 °С).

6.9.8. Нітрат кобальту (II) і нітрат кальцію

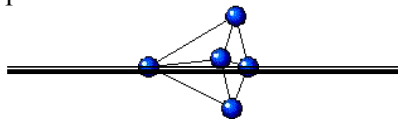


Наважку відповідного карбонату розчиняють невеликими порціями в еквівалентній кількості 30 %-го розчину нітратної кислоти доти, доки чергова порція вихідної солі не перестане розчинятися. Розчин фільтрують, фільтрат трошки підкислюють нітратною кислотою, переносять у фарфорову чашку та випарюють на водяній бані за температури 45 °С до появи перших кристалів. Після цього розчин охолоджують і кристали продукту відокремлюють від рідини фільтруванням під вакуумом на скляному фільтрі Шотта. Добутий продукт висушують між листами фільтрувального паперу і далі за температури 30 °С.

Сіль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — кристалічна речовина червоного кольору, температура плавлення 55 °С, температура розкладання > 100 °С; розчиняється у воді (50 %), спирті, гліцерині.

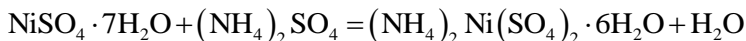
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — кристалічна безбарвна речовина (в природі — мінерал нітрокальцій).

Обидві солі гігроскопічні і у вологому повітрі поступово розпливаються.



6.10. Добування подвійних солей

6.10.1. Сульфат амонію-нікелю (II)



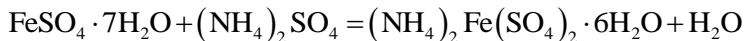
Гептагідрат сульфату нікелю $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (нікелевий купорос) — зелена кристалічна речовина, температура розкладання 700°C , розчиняється у воді (27,7 %), спирті (2,2 %), в природі мінерал моренозит. Сульфат амонію $(\text{NO}_4)_2\text{SO}_4$ — безбарвна кристалічна сіль, температура розкладання $> 210^\circ\text{C}$; розчиняється у воді (43,4 % за температури 25°C). На технохімічних терезах беруть наважки вихідних солей, які відповідають стехіометрії реакцій, тобто молярне співвідношення 1:1.

Кожну сіль вміщують в окремий стаканчик, розчиняють у мінімальному об'ємі гарячої води (70°C) і підкислюють сульфатною кислотою. Гарячі розчини змішують між собою і спостерігають випадіння кристалічного осаду подвійної солі (для підвищення виходу продукту, суміш трошки упарюють на водяній бані).

Реакційну масу охолоджують, продукт відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера), переносять на сухий паперовий фільтр та висушують між листами фільтрувального паперу.

Подвійна сіль $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — кристалічна речовина сине-зеленого кольору. Під час нагрівання поступово втрачає воду без попереднього плавлення.

6.10.2. Сульфат амонію феруму (II). Сіль Мора



Гептагідрат сульфату феруму (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (залізний купорос) — блакитно-зелені кристали, температура плавлення 64°C , за температури 300°C зневоднюється, в природі мінерал мелантерит.

Сіль Мора добувають за взаємодією стехіометричних кількостей залізного купоросу ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) і сульфату амонію (молярне співвідношення реагентів 1:1).

Наважки кожної солі вміщують в окремий стаканчик і розчиняють у мінімальному об'ємі гарячої води (70°C), тобто готують насичені за температурою 70°C розчини вихідних речовин (розчинність при 70°C у 100 г води: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 266 г, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 89,6 г.

Гарячі розчини трошки підкислюють сульфатною кислотою, виливають з обох стаканів у фарфорову чашку, добре перемішують склянкою поличкою і спостерігають випадіння кристалічного осаду подвійної солі (для підвищення виходу продукту суміш трошки упарюють на водяній бані).

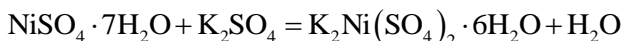
Реакційну масу охолоджують і фільтрують під вакуумом (лійка Бюхнера). Продукт висушують за кімнатної температури між листами фільтрувального паперу.

Подвійна сіль $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — кристалічна речовина блакитно-зеленого кольору.

Під час нагрівання поступово втрачає воду без попереднього плавлення, кристалізується у вигляді ромбічних кристалів, температура плавлення 40°C .

Розчиняється у воді (124 г в 100 г води за температури 25°C і 400 г за температури 100°C), за температури 480°C перетворюється на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

6.10.3. Сульфат калію-нікелю (II)



Вихідні речовини використовуються у молярному співвідношенні 1:1.

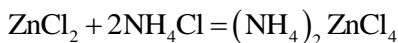
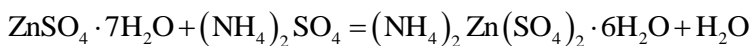
Наважки солей нікелю і калію беруть на технохімічних терезах, кожну сіль уміщують у два окремих стаканчика і розчиняють кожну з них у мінімальному об'ємі теплої води.

Розчини зливають у фарфорову чашку і упарюють на водяній бані до появи кристалів подвійної солі.

Після охолодження реакційної маси осад продукту відділяють фільтруванням під вакуумом на лійці Бюхнера і висушують між листами фільтрувального паперу.

Подвійна сіль $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — кристалічна речовина зеленого кольору, стійка у повітрі, ступінчасто зневоднюється під час нагрівання до температури 220 °С, температура розкладання 480 °С, розчиняється у воді (5,7 %).

6.10.4. Сульфат амонію-цинку і хлорид амонію-цинку



Гептагідрат сульфату цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (цинковий купорос) — безбарвна речовина, температура плавлення 48 °С, за температури 280 °С зневоднюється, розчиняється у воді, в природі — мінерал госларит.

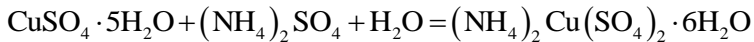
Хлорид цинку $ZnCl_2$ — кристалічна речовина, температура плавлення 318 °С, температура кипіння 732 °С, розчиняється у воді (367 г в 100 г води за температури 20 °С), спирті, ефірі, гігроскопічна.

Зважують вихідні солі у кількостях, які відповідають стехіометрії відповідної реакції. Суміш двох солей уміщують у стакан і при помішуванні скляною паличкою розчиняють у мінімальному об'ємі гарячої води (80 °С). Гарячий розчин, якщо необхідно, фільтрують, використовуючи лійку Бюхнера для гарячого фільтрування і охолоджують. Випадає осад відповідної подвійної солі $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ або $(NH_4)_2ZnCl_4$. Продукти відділяють від рідини фільтруванням під вакуумом, висушують між листами фільтрувального паперу.

Подвійна сіль $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — безбарвна кристалічна речовина, добре розчиняється у воді. На повітрі поступово вивітряється, тому її зберігають у закритій склянці.

Подвійна сіль $(NH_4)_2ZnCl_4$ — безбарвні кристали, розчинні у воді, температура плавлення 150 °С.

6.10.5. Сульфат амонію–купруму (II)

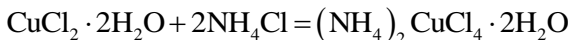


Обидві вихідні солі, взяті у молярному співвідношенні 1:1, висипають у термостійкий скляний стакан, додають невеликий об'єм дистильованої води і нагрівають до температури близької до кипіння (до 90–95 °С).

Підтримуючи цю температуру поступово маленькими порціями помішуючи скляною паличкою дають додаткову мінімальну кількість води для повного розчинення солей і утворення насиченого розчину. Після цього розчин охолоджують і кристалічний продукт відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера). Його висушують між листами фільтрувального паперу.

Подвійна сіль $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — світло-блакитний кристалічний порошок.

6.10.6. Хлорид амонію–купруму (II)



У реакції використовують стехіометричні кількості вихідних солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і NH_4Cl у молярному співвідношенні 1:2.

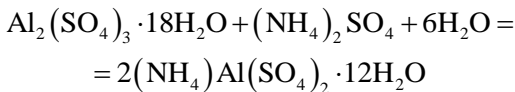
Наважку хлориду амонію вміщують у скляний стакан, додають до неї невелику кількість дистильованої води і нагрівають при помішуванні до температури 50 °С.

За цієї температури, не припиняючи помішування, поступово малими порціями додають воду до повного розчинення солі і утворення насиченого за температури 50 °С розчину. Його вливають у насичений розчин хлориду купруму (II), підготованому у другому стакані. Реакційний розчин переносять у фарфорову чашку і випаровують на водяній бані до появи кристалів продукту.

Після цього масу охолоджують, продукт відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера) і висушують за кімнатної температури.

Подвійна сіль $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — блакитні кристали, які легко розчиняються у воді.

6.10.7. Сульфат амонію-алюмінію (алюмоамонійні галуни)



Сіль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — безбарвні кристали, температура плавлення $86,5^\circ\text{C}$ (з розкладанням); за температури 150°C втрачає 4 молекули H_2O , за температури 160°C — 8, за температури 250°C — 15, повністю зневоднюється за температури 420°C , розчинність у воді безводної солі: 23,9 % за нульової температури, 26,6 % за температури 20°C , 34,2 — за 50°C , 47,1 % — за 100°C .

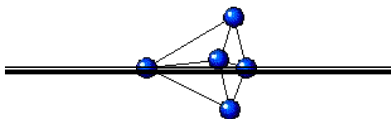
У двох окремих стаканах у гарячій воді ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) розчиняють 10 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл води і 20 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 40 мл води. Кожний розчин, якщо необхідно, профільтровують і випарюють на повільному вогні (азбестова сітка) до появи перших кристалів. Після цього у кожний розчин додають (не припиняючи підігріву) мінімальну кількість води для повного розчинення речовин і утворення насичених розчинів.

Обидва розчини зливають разом у фарфорову чашку і випаровують на водяній бані за температури 60°C до появи кристалічної плівки.

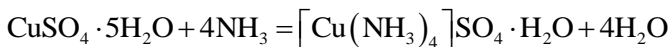
Далі масу охолоджують, кристали відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера). Продукт висушують між листами фільтрувального паперу у повітрі (занадто тривале висушування може викликати вивітрювання кристалів).

Подвійна сіль $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — безбарвні октаедричні кристали з температурою плавлення 95°C , розчинні у воді (у перерахунку на безводну речовину розчинність становить 9,19 г в 100 г води за температури 25°C), не розчиняється у спирті, за температури 120°C сіль втрачає 5 молекул H_2O , за температури 200°C — 6 молекул. В природі мінерал чермігіт.

6.11. Добування комплексних сполук



6.11.1. Сульфат тетраамінкупруму (II)



Наважку мідного купоросу ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) уміщують у хімічний стакан і приливають подвійну проти стехіометричній кількості аміаку у вигляді 25 %-го водного розчину (густина 0,91 г/мл).

Суміш, помішуючи скляною паличкою, доводять до повного розчинення солі. До розчину додають етиловий або пропіловий спирт об'ємом, що дорівнює половині об'єму реакційного розчину.

Утворюється осад комплексної сполуки, яка у спиртах розчиняється менше, ніж у воді. Через півгодини одержаний продукт відділяють фільтруванням під вакуумом і промивають на фільтрі невеликою кількістю спирту. Добуту комплексну сполуку переносять на фільтрувальний папір і висушують у повітрі.

Комплексна сполука $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — кристалічна речовина темно-синього кольору, добре розчиняється у воді, у повітрі є стійкою, розкладається за температури 120 °С.

6.11.2. Сульфат гексаамінікелю (II)

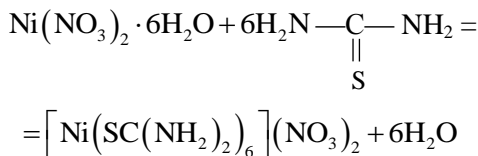


Наважку сульфату нікелю ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) уміщують у хімічний стакан, додають подвійну проти стехіометричній кількості аміаку у вигляді 25 %-го водного розчину (густина 0,91 г/мл) і перемішують скляною паличкою до повного розчинення солі нікелю. До утвореного розчину додають рівний об'єм спирту. Це викликає випадіння комплексної сполуки, яка у спирті має більш низьку розчинність, ніж у воді. Через 15–20 хв одержану кристалічну речовину відділяють від рідини фільтруванням під вакуумом і промивають на фільтрі невеликою кількістю спирту. Комплексну сполуку переносять на фільтрувальний папір і висушують у повітрі.

Комплексна сіль $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ — кристали від блідо-лилового до темно-синього кольору (залежно від розміру

кристалів). Розчиняється у гарячій воді, руйнується лугами, під час нагрівання у сухому вигляді розкладається з виділенням аміаку.

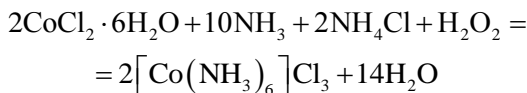
6.11.3. Нітрат гексатіокарбамідонікелю



Обчислюють наважку гексагідрату нітрату нікелю і тіокарбаміду, необхідних для добування потрібної маси комплексної сполуки. При цьому враховують, що тіокарбамід використовується у невеликому надлишку (5 %) проти стехіометричного. В окремих хімічних стаканчиках при перемішуванні скляною паличкою готують насичені розчини речовин у мінімальному об'ємі спирту. Їх заливають разом і зелений розчин випарюють у фарфоровій чашці на водяній бані до початку кристалізації. Після охолодження кристали продукту відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера) і висушують між листами фільтрувального паперу.

Комплексна сполука $\left[\text{Ni}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6 \right] (\text{NO}_3)_2$ — жовто-зелені призматичні кристали, для її очищення речовину перекристалізують із спирту.

6.11.4. Хлорид гексаамінкобальту (III)

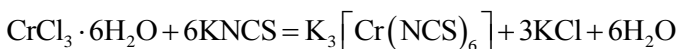


Розчиняють 11 г ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) у мінімальному об'ємі води і додають 23 мл 25%-го розчину аміаку (густина 0,91 г/мл), 7,4 г хлориду амонію і 1 г розтертого активованого вугілля. Суміш добре перемішують і при охолодженні додають до неї краплями 4 мл 30%-го розчину пероксиду водню. Для розкладання надлишку пероксиду водню суміш нагрівають 5 хв на водяній бані. Після цього розчин нейтралізують розбавленою соляною кислотою, охолоджують і відділяють фільтруванням під вакуумом вугілля і кристали сполуки. Суміш промивають на фільтрі теплою водою, у

який розчинено декілька крапель соляної кислоти. Фільтрат нагрівають до 60 °С і до нього додають концентровану соляну кислоту доти, доки не появиться стійка каламуть. Після цього масу поступово охолоджують, осад комплексної сполуки відділяють фільтруванням під вакуумом і промивають на фільтрі спиртом.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — винно-червоні або буро-оранжеві кристали.

6.11.5. Гексатіоціанохромат (III) калію

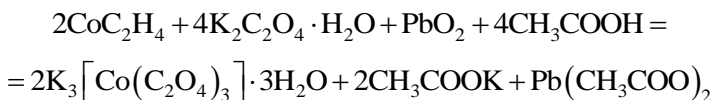
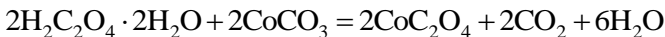


15 г KNCS і 7,5 г $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 30 мл дистильованої води. Розчин переносять у фарфорову чашку і випарюють досуха на водяній бані. Твердий залишок добре розтирають, переносять у високий хімічний стакан і екстрагують декілька разів абсолютним спиртом під час нагрівання методом декантації. Для цього до твердої речовини у стакані додають 15 мл спирту, нагрівають на водяній бані 10–15 хв і зливають декантацією спиртовий екстракт у фарфорову чашку. Ці операції повторюють доти, доки нова порція спирту не буде забарвлена у блідо-рожевий колір.

Спиртовий розчин випаровують на водяній бані до початку виділення кристалів, далі його охолоджують, твердий продукт відділяють від рідини фільтруванням під вакуумом, переносять на фільтрувальний папір і висушують у повітрі.

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ — червона кристалічна речовина, розчиняється у воді і спирті, нерозчинна в ефірі.

6.11.6. Тріоксалатокобальт (III) калію

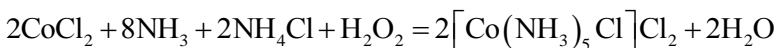


У хімічний стакан ємністю 100 мл наливають 50 мл води і нагрівають до кипіння. Розчиняють щавлеву кислоту і оксалат калію і при перемішуванні у розчин вносять порціями 2,4 г

карбонату кобальту (наважки решти реагентів обчислюють за стехіометрією реакцій) поки не припиниться виділення CO₂. Розчин охолоджують до 40 °С і до нього перемішуючи обережно додають розтертий оксид плюмбуму (IV), а потім по краплям льодяну оцтову кислоту. Через годину червоний колір розчину змінюється на темно-зелений. Надлишки PbO₂ відокремлюють фільтруванням на склад-частому фільтрі, а до фільтрату додають 50 мл спирту для осадження комплексної сполуки, яка у спирті розчиняється значно менше, ніж у воді. Випадають зелені кристали, їх відділяють від рідини фільтруванням під вакуумом і висушують між листами фільтрувального паперу.

Продукт $K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ — голчасті кристали ізумрудно-зеленого кольору.

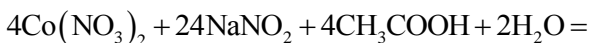
6.11.7. Хлорид хлоропентаамінкобальту (III)

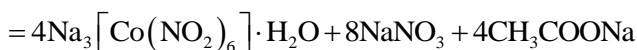


Готують розчин 5 г хлориду кобальту (II) і 10 г хлориду амонію у 30 мл 25 %-го розчину аміаку (густина 0,91 г/мл). До нього додають 2,5 мл, а після цього ще 5 мл 30%-го розчину пероксиду водню порціями по 1,5– 2 мл. Після завершення окиснення розчин нейтралізують концентрованою соляною кислотою, додають ще 5 мл кислоти, нагрівають до кипіння і охолоджують. Випавший осад відділяють фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера) і розчиняють у 2%-му гарячому (70–80 °С) розчині аміаку. Гарячий розчин, якщо необхідно, фільтрують через складчастий фільтр, підкислюють соляною кислотою і кип'ятять. Далі охолоджують і спостерігають випадіння осаду продукту реакції. Його відділяють фільтруванням під вакуумом на лійці Бюхнера, промивають на фільтрі водою і спиртом і висушують.

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ — кристали пурпурного кольору.

6.11.8. Гексанітритокобальт (III) натрію





У хімічному стакані під час нагрівання розчиняють 15 г нітриту натрію у 15 мл води. Охолоджують розчин до 40–50 °С і до нього додають 5 г нітрату кобальту (II). Після цього при перемішуванні доливають невеликими порціями 5 мл 50 %-ої оцтової кислоти. Утворену суміш переносять у склянку Дрекселя і за допомогою водяного вакуумного насоса через неї протягом 0,5 год пропускають сильний струмінь повітря для окиснення кобальту (II) до ко-бальту (III). Якщо вихідний нітрит натрію мав домішки солі калію, то при окисненні із розчину виділяється його комплексна сполука — гексанітритокобальт (III) калію жовтого кольору. Її відокремлюють фільтруванням на складчастому фільтрі і відкидають.

Після цього до фільтрату додають при перемішуванні 35 мл 96%-го спирту. Випадає жовтий осад гексанітритокобальту (III) натрію. Через годину його відділяють фільтруванням під вакуумом, промивають на фільтрі невеликими порціями спирту, переносять на фільтрувальний папір і висушують у повітрі.

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — кристалічна речовина жовтого кольору.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — М. : Высш. шк., 1998. — 743 с.
2. *Карапетьянц М. Х.* Общая неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Высш. шк., 1993. — 592 с.
3. *Степаненко О. М.* Загальна та неорганічна хімія: в 2 ч. / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських, С. В. Іванов. — К. : Педагогічна преса. — Ч. 1, 2002. — 520 с.; Ч. 2, 2000. — 784 с.
4. *Антропов Л. І.* Теоретична електрохімія / Л. І. Антропов. — К. : Либідь, 1993. — 544 с.
5. *Ледовських В. М.* Хімія р-елементів / В. М. Ледовських, П. С. Борсук. — К. : НАУ, 2017. — 548 с.
6. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии: в 2 т. / Б. В. Некрасов. — М. : Химия, 1973. — Т. 1. — 656 с.; Т. 2. — 688 с.
7. *Скопенко В. В.* Найважливіші класи неорганічних сполук / В. В. Скопенко, В. В. Григор'єва. — К. : Либідь, 1996. — 152 с.

8. *Якимов М. Я.* Основы неорганического синтеза / М. Я. Якимов. — Л. : Лен. ун-т, 1978. — 136 с.
9. *Ключников Н. Г.* Руководство по неорганическому синтезу / Н. Г. Ключников. — М. : Химия, 1965. — 391 с.
10. *Ахметов Н. С.* Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. — М. : Высш. шк., 1988. — 303 с.
11. *Воскресенский П. И.* Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. — М. : Госхимиздат, 1962. — 534 с.
12. *Новаковский М. С.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений / М. С. Новаковский. — Х. : Госуниверситет, 1964. — 204 с.
13. *Лабораторная техника органической химии* / под ред. Б. Кейла; пер. с чешского. — М. : Мир, 1966. — 752 с.
14. *Барковский В. Ф.* Физико-химические методы анализа / В. Ф. Барковский, С. М. Горелик, Т. Б. Городенцева. — М. : Высш. шк., 1972. — 344 с.
15. *Посыпайко В. И.* Аналитическая химия и технический анализ / В. И. Посыпайко. — М. : Высш. шк., 1979. — 384 с.
16. *Практикум по прикладной электрохимии* / под ред. Н. Т. Кудрявцева, М. П. Вячеславова. — Л. : Химия, 1980. — 288 с.
17. *Дей К.* Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин. — М. : Химия, 1969. — 432 с.
18. *Справочник по электрохимии* / под ред. А. М. Сухотина. — Л. : Химия, 1981. — 488 с.

Зміст



ВСТУП	3
Розділ 1. НАЙВАЖЛИВІШІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА ШЛЯХИ ЇХ ВЗАЄМНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ	5
1.1. Оксиди	5
1.2. Основи	10
1.3. Кислоти.....	13
1.4. Амфотерні гідроксиди	15
1.5. Солі	18
Розділ 2. ЕЛЕМЕНТИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ	22
2.1. Внутрішня енергія системи і ентальпія.....	23

2.2. Тепловий ефект хімічної реакції.....	24
2.3. Ентропія.....	30
2.4. Енергія Гіббса.....	33
Розділ 3. МИМОВІЛЬНИЙ ПЕРЕБІГ РЕАКЦІЇ ОБМІНУ У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	50
3.1. Реакції обміну, які відбуваються з утворенням слабких електролітів.....	50
3.1.1. Реакції сильних кислот з сильними основами.....	50
3.1.2. Реакції слабких кислот з сильними основами.....	52
3.1.3. Реакції слабких основ з сильними кислотами.....	54
3.1.4. Реакції витиснення слабких кислот з їх солей сильними кислотами.....	54
3.1.5. Реакції обміну, які перебігають за участю комплексних сполук.....	56
3.2. Реакції обміну, які відбуваються з утворенням важкорозчинних електролітів.....	69
3.3. Реакції обміну за участю важкорозчинного електроліту у напрямку утворення менш розчинного.....	71
3.4. Реакції обміну за участю важкорозчинного електроліту у напрямку утворення слабого електроліту.....	73
3.5. Реакції обміну за участю слабого електроліту у напрямку утворення важкорозчинного.....	75
3.6. Реакції обміну, які перебігають з утворенням газів.....	77
3.7. Подвійні солі.....	78
Розділ 4. МИМОВІЛЬНИЙ ПЕРЕБІГ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ.....	81
4.1. Загальні положення.....	81
4.2. Електрод, електродний потенціал.....	83
4.3. Гальванічний елемент, критерії його мимовільної роботи.....	89
4.4. Критерії мимовільного перебігу окисно-відновних реакцій.....	92
4.5. Ряд напруг металів.....	97
4.6. Оцінка глибини перебігу окисно-відновних процесів.....	99
4.7. Електронна будова атомів та функція речовин в окисно-відновних процесах.....	103
4.8. Вплив середовища на окисно-відновні процеси.....	110

4.8.1. Вплив сольватації на окисно-відновну спроможність речовин	110
4.8.2. Вплив рН на окисно-відновну здатність речовин і напрямок перебігу реакцій. Графічний метод аналізу.....	118
4.8.3. Вплив рН середовища на продукти окисно-відновних реакцій.....	127
4.9. Елементотермічні реакції окиснення-відновлення	134
4.10. Окисно-відновні процеси під час електролізу	144
Розділ 5. ОСНОВНІ ЛАБОРАТОРНІ ОПЕРАЦІЇ.....	148
5.1. Миття хімічного посуду.....	148
5.2. Зважування.....	149
5.3. Вимірювання об'єму рідин.....	150
5.4. Визначення густини рідин.....	152
5.5. Вимірювання температури	155
5.6. Нагрівання та охолодження.....	158
5.7. Добування газів. Апарат Кіппа	162
5.8. Випарювання.....	164
5.9. Фільтрування. Декантація.....	164
5.10. Центрифугування	167
5.11. Висушування.....	169
5.12. Очищення речовин	174
5.13. Електроліз	176
5.14. Потенціометрія	179
5.14.1. Потенціометричне титрування на основі реакцій нейтралізації	185
5.14.2. Потенціометричне титрування на основі реакцій обміну	193
5.14.3. Потенціометричне титрування на основі окисно-відновних реакцій.....	197
Розділ 6. СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.....	199
6.1. Розрахунки за рівняннями хімічних реакцій	199
6.2. Добування металів відновленням їх оксидів воднем	202
6.2.1. Добування міді.....	203
6.2.2. Добування кобальту	203
6.2.3. Добування олова	204
6.2.4. Добування бісмуту	204

6.3. Добування металів електролізом водних розчинів їх солей.....	205
6.3.1. Електрохімічне рафінування міді.....	205
6.3.2. Електрохімічне міднення.....	206
6.3.3. Електрохімічне цинкування.....	208
6.3.4. Електрохімічне нікелювання.....	209
6.4. Добування оксидів металів.....	211
6.4.1. Добування оксидів металів термічним розкладанням карбонатів.....	211
6.4.2. Добування оксидів металів термічним розкладанням нітратів.....	211
6.4.3. Добування оксиду хрому (III) термічним розкладанням дихромату амонію (реакція «Вулкану»).....	212
6.4.4. Добування оксидів металів термічним розкладанням гідроксидів.....	213
6.5. Добування гідроксидів металів з їх солей.....	213
6.5.1. Гідроксид хрому (III).....	213
6.5.2. Гідроксид купруму (II).....	214
6.5.3. Гідроксид стронцію.....	214
6.6. Добування галогенідів металів.....	215
6.6.1. Йодид плюмбуму (II).....	215
6.6.2. Хлорид плюмбуму (II).....	216
6.6.3. Хлорид купруму (I).....	216
6.6.4. Бромід купруму (I).....	217
6.7. Добування сульфідів металів.....	217
6.7.1. Сульфід кадмію.....	217
6.7.2. Сульфід плюмбуму (II).....	218
6.8. Добування кислот.....	218
6.8.1. α -станатна (α -олов'яна) кислота.....	218
6.8.2. Борна кислота.....	219
6.9. Добування солей оксигенвмісних кислот.....	220
6.9.1. Карбонат кобальту.....	220
6.9.2. Основний карбонат купруму (II). Малахіт.....	221
6.9.3. Карбонат натрію (кальцинована сода).....	221
6.9.4. Оксалат амонію.....	222
6.9.5. Хромат плюмбуму (II).....	222
6.9.6. Дигідрофосфат калію.....	223
6.9.7. Гідрофосфат амонію.....	223

6.9.8. Нітрат кобальту (II) і нітрат кальцію	224
6.10. Добування подвійних солей	225
6.10.1. Сульфат амонію-нікелю (II).....	225
6.10.2. Сульфат амонію феруму (II). Сіль Мора	225
6.10.3. Сульфат калію-нікелю (II)	226
6.10.4. Сульфат амонію-цинку і хлорид амонію-цинку	227
6.10.5. Сульфат амонію-купруму (II)	227
6.10.6. Хлорид амонію-купруму (II)	228
6.10.7. Сульфат амонію-алюмінію (алюмоамонійні галуни).....	228
6.11. Добування комплексних сполук	229
6.11.1. Сульфат тетраамінкупруму (II)	229
6.11.2. Сульфат гексааміннікелю (II)	230
6.11.3. Нітрат гексатіокарбамідонікелю	230
6.11.4. Хлорид гексаамінкобальту (III).....	231
6.11.5. Гексатіоціанохромат (III) калію	231
6.11.6. Тріоксалатокобальт (III) калію	231
6.11.7. Хлорид хлоропентаамінкобальту (III)	232
6.11.8. Гексанітритокобальт (III) натрію	233
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	234

Навчальне видання

ЛЕДОВСЬКИХ Володимир Михайлович

ОСНОВИ СИНТЕЗУ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Навчальний посібник

В авторській редакції

Технічний редактор *А. І. Лавринович*
Художник обкладинки *О. О. Зайцева*
Комп'ютерна верстка *Л. Т. Колодіної*

Підп. до друку . Формат 60x84/16. Папір офс.
Офс. друк. Ум. друк. арк. 13,95. Обл.-вид. арк. 15,0.
Тираж 100 пр. Замовлення № –1.

Видавець і виготівник
Національний авіаційний університет
03680. Київ – 58, проспект Космонавта Комарова, 1
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 977 від 05.07.2002

