

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТОРГІВЛІ
імені Михайла Туган - Барановського

КАФЕДРА ТРГ та ГРС

Доцент, к.т.н. Горяйнова Ю.А.

ХІМІЯ

Курс лекцій
для студентів денної і заочної форми навчання
за повним та скороченим терміном
спеціальності „Енергетичне (галузеве) машинобудування”

Затверджено на засіданні
кафедри технології в ресторанному
господарстві та готельної і
ресторанної справи
Протокол № 14
від 14.03.2017 р.

Рекомендовано навчально-методичною
радою ДонНУЕТ
Протокол № 6
від 28.03.17.2017 р.

Кривий Ріг
2017

ЗМІСТ

| | |
|---|-----|
| ЛЕКЦІЯ № 1. Основні поняття і закони хімії | 3 |
| ЛЕКЦІЯ № 2-3. Електронна будова атома | 17 |
| ЛЕКЦІЯ № 4. Періодична система елементів Д. І. Менделєєва та періодичний закон Д. І. Менделєєва. | 25 |
| ЛЕКЦІЯ № 5. Хімічний зв'язок. Ковалентний зв'язок. | 31 |
| ЛЕКЦІЯ № 6. Хімічний зв'язок (продовження). Іонний та металевий зв'язок. Міжмолекулярна взаємодія. | 37 |
| ЛЕКЦІЯ № 7. Термодинаміка. Перший закон термодинаміки. Ентальпія | 41 |
| ЛЕКЦІЯ № 8. Ентропія. II закон термодинаміки. Можливість протікання реакцій. Вільна енергія Гіббса. | 51 |
| ЛЕКЦІЯ № 9. Хімічна кінетика та хімічна рівновага. | 57 |
| ЛЕКЦІЯ № 10. Розчини. Способи вираження концентрацій | 64 |
| ЛЕКЦІЯ № 11. Колігативні властивості розчинів неелектролітів та електролітів. | 70 |
| ЛЕКЦІЯ № 12. Розчини електролітів. | 73 |
| ЛЕКЦІЯ № 13. Окисно-відновні реакції | 79 |
| ЛЕКЦІЯ № 14. Електрохімічні процеси. Гальванічні елементи. | 88 |
| ЛЕКЦІЯ № 15. Метали. Властивості металів. | 97 |
| ЛЕКЦІЯ № 16. Корозія металів та захист від корозії | 104 |
| ЛЕКЦІЯ № 17-18. Основи органічної хімії. Високомолекулярні сполуки. | 107 |

ЛЕКЦІЯ № 1. Основні поняття і закони хімії

План:

1. Атоми, молекули, елементи.
2. Відносна атомна маса, відносна молекулярна маса, моль, молярна маса.
3. Закон збереження маси речовин, закон сталості складу.
4. Закон Авогадро. Висновки з нього.
5. Еквівалент. Закон еквівалентів.

Основні поняття і закони служать своєрідною «таблицею множення» у хімії. Знання їх є обов'язковою умовою успішного вивчення наступних розділів цієї науки.

Усі прості та складні речовини навколишнього світу побудовані з хімічних елементів, які в свою чергу складаються з атомів.

Хімічний елемент – сукупність атомів з однаковим позитивним зарядом ядра.

Атом – найменша хімічно неподільна частинка хімічного елемента і простої речовини, що зберігає всі його хімічні властивості.

Атом – дрібна електронейтральна частинка елемента, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, які рухаються навколо нього.

До складу ядра входять позитивно заряджені протони і електронейтральні нейтрони. Їхня сума складає масове число атома.

Атом характеризується відповідним розміром (атомний радіус), зарядом ядра (що співпадає з порядковим номером даного атома в періодичній системі Д.І.Менделєєва), масою (абсолютною і відносною). При хімічному сполученні атомів утворюються молекули.

Молекула – хімічна комбінація декількох атомів.

Молекула – найменша хімічно ділена частинка речовини, що зберігає всі його хімічні властивості.

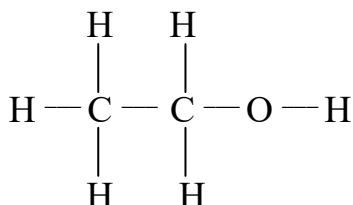
Молекула характеризується якісним і кількісним складом, хімічною будовою і масою. На письмі молекулу можна зобразити за допомогою молекулярної та структурної формул.

Молекулярна формула – хімічна формула, що вказує дійсну кількість атомів кожного сорту в молекулі. Наприклад, формула C_2H_6O показує, що дана молекула складається з двох атомів Карбону, шести атомів Гідрогену і одного атому Оксигену.

Структурна формула – молекулярна формула, що враховує взаємне розташування атомів у молекулі і їхню валентність.

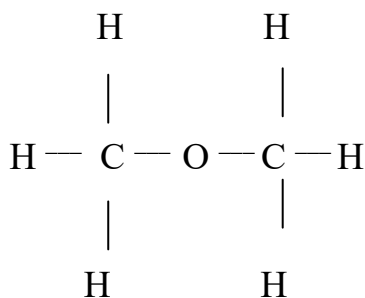
В таких формулах за допомогою рисочок позначають одинарний хімічний зв'язок між атомами.

Наприклад, молекула C_2H_6O може мати таку структурну формулу:



Ця будова відповідає речовині – етиловий спирт з певними властивостями.

Наведеній молекулярній формулі C_2H_6O може відповідати і інша структурна формула, яка показує, що існують інші варіанти сполучення атомів між собою (зі збереженням тих же валентностей атомів):

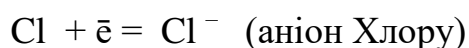


Це означає, що існує інша речовина, диметилевий ефір, з таким же складом, як і етиловий спирт, але з іншою просторовою будовою і з іншими властивостями.

Емпірична (найпростіша) формула – хімічна формула, що вказує типи атомів у молекулі і їхні відносні кількості.

Так речовина глюкоза має молекулярну формулу $C_6H_{12}O_6$, але їй відповідає емпірична формула CH_2O , яка показує, що в цій сполуці Карбон, Гідроген і Оксиген знаходяться в співвідношенні 1:2:1.

Іон – атом (або молекула), що набули електричний заряд у результаті віддачі або приєднання електронів.



Хімічне рівняння – рівняння реакції, в якому в обох частинах знаходиться однакова кількість атомів кожного елемента. Якщо в рівнянні присутні іони, то суми зарядів у лівій і правій частинах однакові.

Атоми, молекули, іони дуже маленькі частинки, їх абсолютними масами незручно користуватися, тому вводять поняття відносних мас. Маси атомів і молекул вимірюють відносно атомної одиниці маси.

Атомна одиниця маси (а.о.м.) – 1/12 частина маси атома Карбону ^{12}C , що дорівнює $1,66 \cdot 10^{-24}$ г.

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Атомна маса – середня маса атомів елемента нормального ізотопного складу, виражена у а.о.м. Більш повне визначення формулюється так:

Відносна атомна маса елемента (X) або просто **атомна маса ($A_r(X)$)** – це відношення середньої маси атомів природної суміші ізотопів певного елемента до 1/12 частини маси атома Карбону ^{12}C .

Відносна атомна маса показує у скільки разів маса атому даного елемента більше 1/12 маси атому Карбону. Відносна атомна маса – це безрозмірна величина. $A_r(H) = 1$ тому, що маса атому Гідрогену дорівнює

масі 1/12 частині атому Карбону. $Ar(Fe) = 56$. Це означає, що атом Феруму у 56 разів тяжче за 1/12 частину атому Карбону і у 56 разів тяжче атому Н.

Формульна маса – маса сукупності атомів у хімічній формулі, виражена в а.о.м. Якщо хімічна формула – молекулярна, то формульна маса збігається з відносною молекулярною масою.

Молекулярна маса – маса молекули речовини, виражена в а.о.м.

Відносна молекулярна маса $Mr(A_xB_y)$ – це відношення маси молекули A_xB_y до 1/12 частини маси атома Карбону ^{12}C .

Відносна молекулярна маса складається з відносних мас атомів, що входять до складу молекули.

$$Mr(A_xB_y) = Ar(A) \cdot x + Ar(B) \cdot y$$

Наприклад, відносна молекулярна маса вуглекислого газу дорівнює:

$$Mr(CO_2) = Ar(C) + Ar(O) \cdot 2 = 12 + 16 \cdot 2 = 44.$$

Це означає, що молекула вуглекислого газу у 44 рази тяжче, ніж 1/12 частина атома Карбону.

У практичній діяльності оперують не окремими атомами і молекулами, а значно більшими кількостями речовини. Тому було введено поняття “кількість речовини”.

Кількість речовини (n або ν) – фізичне поняття, що пов’язано з певним числом структурних одиниць речовини, виражається в молях (моль).

Моль – це така кількість речовини, що містить стільки її структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів тощо), скільки атомів міститься в 12 г ізотопу Карбону ^{12}C .

В 12 г Карбону міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів ^{12}C . 1 моль будь-якої речовини містить таку ж кількість структурних одиниць. Це число називають **числом Авогадро** і позначають N_A

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль.}$$

Наприклад, 1 моль води містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O ,

1 моль протонів H^+ - $6,02 \cdot 10^{23}$ іонів H^+ ,

0,5 моль заліза - $3,01 \cdot 10^{23}$ атомів Fe.

Молярна маса речовини (M) – маса одного моль речовини, виражена в грамах. Чисельні значення молярної M (г/моль) і молекулярної Mr мас збігаються.

Молярна маса речовини X дорівнює відношенню маси речовини до кількості речовини

$$M(X) = m(X) / n(X)$$

Відповідно, кількість моль речовини можна розрахувати за формулою:

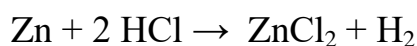
$$n(X) = m(X) / M(X)$$

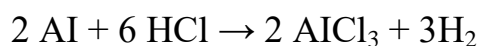
Еквівалент – реальна або умовна частина атома, молекули, іона, (наприклад, $1/2 \text{Zn}$, $1/2 \text{Cl}_2$, $1/6 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $1/3 \text{Al}^{3+}$), що рівноцінна за своєю хімічною дією одному атому Гідрогену в даній реакції, одному іону Гідрогену (H^+) у кислотно-основній реакції, одному електрону (e) в окисно-відновній реакції.

Усі названі частинки еквівалентні (рівноцінні) тому, що усі вони, як і атом Гідрогену в реакціях можуть прийняти або віддати тільки один електрон.

Еквівалент елемента X має символ $1/z \text{X}$, де z- валентність або ступінь окиснення даного елемента в якійсь сполучі (або заряд його іона).

Наприклад, при взаємодії з соляною кислотою 1 моль цинку витискує 1 моль водню (H_2) або 2 моль атомарного водню (H); 2 моль алюмінію витискують 3 молі водню (або 6 моль атомарного H).





Зрозуміло, що одному атому Гідрогену (H) відповідає половина атома Цинку та третя частина атома Алюмінію. В сульфатній кислоті сульфат-аніон з'єднується з двома атомами Гідрогену, тоді одному атому Гідрогену (H) відповідає половина іону SO_4^{2-} .

Тому еквівалент Цинку позначають – $1/2 \text{Zn}$,
 еквівалент Алюмінію – $1/3 \text{Al}$,
 еквівалент сульфат-іона – $1/2 \text{SO}_4^{2-}$ тощо.

У системі СІ основною одиницею кількості речовини є **моль**. Моль відноситься до будь-яких видів елементарних частинок, з яких побудована речовина. Оскільки еквівалент є реальною або умовною частинкою, то одиницею його кількості також є моль.

$n(1/z X)$ - кількість молей еквівалентів .

Наприклад, $n(1/2 \text{Zn}) = 0,1$ моль, $n(1/3 \text{Al}^{3+}) = 0,05$ моль або

$$n_{\text{э}, \text{Zn}} = 0,1 \text{ моль}, \quad n_{\text{э}, \text{Al}} = 0,05 \text{ моль тощо.}$$

Еквівалентна кількість речовини (чисельно збігається з еквівалентом) – це така кількість речовини, яка з'єднується з 1 молем атомів Гідрогену (або заміщає таку ж їх кількість) в хімічних реакціях, .

Наприклад, з 1 молем H взаємодіє 0,5 моль атомів Zn , 1/3 моля атомів Al, 0,5 моль іонів SO_4^{2-} .

Еквівалент речовини характеризується еквівалентною масою. 1 моль еквівалентів речовини характеризується молярною масою еквівалента речовини.

Еквівалентна маса (E) або **молярна маса еквівалента речовини** $M(1/zX)$ - маса одного молю еквівалентів речовини X, виражена у грамах.

Для простої речовини

$$E_X = \frac{A_r(X)}{z} \quad \text{або} \quad M(1/z X) = \frac{A_r(X)}{z} \quad [г/моль],$$

де A_r – атомна маса елемента X,

z – валентність елемента або ступінь окислення його в якійсь сполуці (або заряд його іона).

Варто згадати, що

Ступінь окислення - формальний заряд на атомі в молекулі в припущенні, що всі зв'язки в ній іонного типу.

Таким чином, кількість еквівалентів вимірюється в молях, а молярна маса еквівалентів – у г/моль.

Так, наприклад, маса моль еквівалентів Цинку дорівнює 32,68 г, тобто

$$E_{Zn} = M(1/2 Zn) = 65,36/2 = 32,68 \text{ г/моль},$$

маса моль еквівалентів Алюмінію – 9 г, тобто

$$E_{Al} = M(1/3 Al) = 27/3 = 9 \text{ г/моль} \quad \text{тощо.}$$

Якщо елемент виявляє різну валентність, то молярна маса його еквіваленту є непостійною величиною. Молярна маса еквіваленту складної речовини теж може мати різні значення і залежить від того, у яку реакцію вступає ця речовина.

Молярна маса еквівалента кислоти $M(1/z H_xAn)$ дорівнює молярній масі кислоти, поділеної на її основність у даній реакції, тобто на кількість атомів водню (z), що прореагували у даній реакції.

$$E_{H_xAn} = M(1/z H_xAn) = \frac{M(H_xAn)}{z}$$

Для реакції $H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$

$$E_{H_2SO_4} = M(1/z H_2SO_4) = \frac{M(H_2SO_4)}{\text{основність}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}, \quad z=2.$$

Молярна маса еквівалента основи $M(1/z Me(OH)_x)$ дорівнює молярній масі основи, поділеної на її кислотність (z), тобто на кількість груп OH^- , що прореагували у даній реакції.

$$E_{Me(OH)_x} = M(1/z Me(OH)_x) = \frac{M(Me(OH)_x)}{z},$$

Наприклад, для наведеної реакції

$$E_{Ca(OH)_2} = M(1/z Ca(OH)_2) = \frac{M(Ca(OH)_2)}{\text{кислотність}} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль}, \quad z=2.$$

А для реакції $HCl + Ca(OH)_2 = Ca(OH)Cl + H_2O$

кислотність лугу-1 тому, що тут кислоти взято недостатньо і прореагувала тільки одна група OH^- , з реакції також видно, що один іон H^+ є еквівалентним одній молекулі $Ca(OH)_2$, це означає:

$$E_{Ca(OH)_2} = M(1/z Ca(OH)_2) = \frac{M(Ca(OH)_2)}{\text{кислотність}} = \frac{74}{1} = 74 \text{ г/моль}, \quad z=1.$$

Молярна маса еквівалента солі $M(1/z Me_nAn_m)$ дорівнює молярній масі солі, поділеної на добуток числа іонів (металу або аніона) та їх заряд по модулю.

$$E_{Me_nAn_m} = M(1/z Me_nAn_m) = \frac{M(Me_nAn_m)}{n \cdot m}, \quad \text{де } z = n \cdot m$$

$$E_{Cr_2(SO_4)_3} = M(1/z Cr_2(SO_4)_3) = \frac{M(Cr_2(SO_4)_3)}{\text{число іонів Me} \cdot \text{заряд}} = \frac{392}{2 \cdot 3} = 65,3 \text{ г/моль, } z = 6.$$

Молярна маса еквівалента оксиду $M(1/z Me_nO_m)$ дорівнює молярній масі оксиду, поділеної на подвоєне число атомів Оксигену в даній сполуці, наприклад:

$$M(1/z Me_nO_m) = \frac{M(Me_nO_m)}{2 \cdot m}, \quad \text{де } z = 2 \cdot m$$

$$M(1/z SO_2) = \frac{M(SO_2)}{2 \cdot \text{кілк. ат. кисню}} = \frac{64}{4} = 16 \text{ г/моль, } z = 2.$$

Для всіх складних речовин молярні маси еквівалентів дорівнюють сумі молярних мас еквівалентів складових.

Наприклад, молярну масу еквівалента оксиду можна розрахувати як суму молярних мас еквівалентів елементів, що входять до складу даного оксиду:

$$M(1/z SO_2) = M(1/z S) + M(1/z O) = 32/4 + 8 = 8 + 8 = 16 \text{ г/моль.}$$

Або використовується такий запис: $E_{SO_2} = E_S + E_O$

Основні закони хімії.

До основних законів хімії відносяться закон збереження маси речовини, закон сталості складу речовини, закон кратних відносин газів, закон Авогадро, закон еквівалентів, газові закони.

Закон збереження маси та енергії – сумарна маса й енергія речовин, що вступили в реакцію, дорівнюють сумарній масі й енергії продуктів реакції.

Закон збереження маси, сформульований М.В.Ломоносовим не є абсолютним. Це видно з рівняння Ейнштейна, що зв'язує масу та енергію:

$$E = c^2 \cdot \Delta m.$$

Це співвідношення виражає еквівалентність маси та енергії. Будь-які хімічні реакції супроводжуються енергетичними ефектами, величина яких звичайно не перевищує 10^3 кДж. Однак, розрахована за рівнянням Ейнштейна зміна маси при цьому складає 10^{-11} кг, яка не фіксується ніяким з відомих на сьогоднішній день приладом. Тому можна вважати, що закон збереження маси речовини виконується для хімічних реакцій.

Закон збереження маси – сума мас речовин, які вступили в реакцію, дорівнює сумі мас продуктів реакції.

Закон сталості складу - якісний і кількісний склад сполуки з молекулярною будовою не залежить від методу її добування.

Зверніть увагу, що у випадку речовин з атомною та іонною будовою закон не виконується. Речовини, для яких закон виконується, називають **дальтонідами**, а для яких не виконується - **бертолідами**.

Закон кратних відношень – якщо два елементи утворюють між собою кілька сполук з молекулярною будовою, то маси одного з елементів, що приходяться на однакову масу другого елементу, відносяться між собою, як невеликі цілі числа.

Закон еквівалентів – маси речовин, що беруть участь у реакції, відносяться між собою як молярні маси їх еквівалентів.

Для реакції $A + 2 B = AB_2$:

$$m_A : m_B : m_{AB_2} = E_A : E_B : E_{AB_2}$$

або $m_A : m_B : m_{AB_2} = M(1/z_A) : M(1/z_B) : M(1/z_{AB_2})$

Застосування закону еквівалентів значно спрощує розрахунки за рівняннями хімічних реакцій тому, що записаний в іншій формі закон еквівалентів показує, що

$$\frac{m_A}{E_A} = \frac{m_B}{E_B} = \frac{m_{AB_2}}{E_{AB_2}} \quad \text{або}$$

$$n(1/z_A) = n(1/z_B) = n(1/z_{AB_2}),$$

тобто кількість еквівалентів речовин, на відміну від числа молів усіх речовин, що беруть участь у реакції, однакова.

Щоб вільно оперувати законом еквівалентів, необхідно навчитися знаходити молярні маси еквівалентів елементів у сполуках, молярні маси еквівалентів іонів та складних речовин.

Закон Авогадро – в однакових об'ємах різних газів за одними умовами (P, T) знаходиться однакове число молекул.

З закону Авогадро можна одержати кілька наслідків.

1. Молярний об'єм різних газів за однакових умов – величина стала.

За нормальних умов (н.у.) [T = 273 °K, P = 101325 Па]

$$V_M = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль};$$

2. Відносна густина одного газу (X) до іншого (наприклад, А) дорівнює відношенню їхніх молярних мас

$$D_A^x = \frac{M_X}{M_A};$$

Звичайно порівнюють густина невідомої речовини з густиною водню або повітря, тоді

$$D_{H_2}^x = \frac{M_X}{M_{H_2}} = \frac{M_X}{2} \quad \text{та} \quad D_{пов.}^x = \frac{M_X}{M_{пов.}} = \frac{M_X}{29}$$

Якщо знати відносну густина невідомого газу за воднем або за повітрям, можна визначити молярну масу досліджуваного газу (X) як:

$$M_X = D_{H_2}^x \cdot 2 \text{ (г/моль)} \quad \text{або} \quad M_X = D_{пов.}^x \cdot 29 \text{ (г/моль)}.$$

3. Об'єми газів, що беруть участь у реакціях, відносяться між собою як невеликі цілі числа (закон об'ємних відносин);

4. Мольні та об'ємні частки для суміші газів однакові $x_i = \varphi_i$.

Мольна (об'ємна, масова) частка – відношення кількості молей (об'єму, маси) однієї речовини до суми кількості молей (об'ємів, мас) усіх речовин суміші:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots + n_i}; \quad \varphi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B + \dots + V_i}; \quad \omega_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + \dots + m_i}.$$

мольна частка об'ємна частка масова частка

Сума часток усіх компонентів суміші дорівнює одиниці

$$\omega_A + \omega_B + \dots + \omega_i = 1.$$

Закон Авогадро та його наслідки виконуються тільки для ідеальних газів – газів, у яких відсутні міжмолекулярні взаємодії та молекули не мають власного об'єму. Ідеальні гази, а також їх суміші описуються за допомогою трьох параметрів: тиску, об'єму, температури. Ці параметри пов'язані між собою у газових законах.

Газові закони:

Закон Бойля-Маріотта – $T = \text{const}$, $P_1 V_1 = P_2 V_2$.

Закон Гей-Люссака – $P = \text{const}$, $T_1 V_2 = T_2 V_1$.

Закон Шарля – $V = \text{const}$, $T_1 P_2 = T_2 P_1$.

Об'єднаний газовий закон $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$.

Якщо в об'єднаному газовому законі використовувати параметри нормальних умов: $P_0 = 101325$ Па, $T_0 = 273,15$ К, $V_0 = 22,4$ дм³ для одного моля газу, то можна одержати **універсальну газову сталу R**, що дорівнює 8,3144 Дж/моль·К

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = R = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Універсальна газова стала R відповідає роботі, яку виконує під час розширення один моль газу в разі його нагрівання на один градус. Тоді для будь-якої кількості газу виконується **рівняння Клапейрона-Менделєєва**.

$$PV = nRT$$

Оскільки $n = \frac{m}{M}$, це рівняння можна записати в розгорнутому виді:

$$PV = \frac{m}{M} RT.$$

Це рівняння дає змогу знаходити молярну масу досліджуваної речовини:

$$M = \frac{mRT}{PV}.$$

У випадку суміші ідеальних газів можна використовувати значення середньої молярної маси:

$$M_{сер} = M_A \cdot X_A + M_B \cdot X_B + \dots + M_i \cdot X_i.$$

Закон Дальтона – загальний тиск суміші газів дорівнює сумі парціальних тисків компонентів:

$$P = p_A + p_B + \dots + p_i.$$

Парціальний тиск – це тиск, який мав би компонент газової суміші, якби він займав об'єм, що дорівнює об'єму суміші:

$$p_i = \varphi_i \cdot P.$$

До основних законів хімії відноситься також періодичний закон (розділ 2).

При розрахунках не обов'язково переводити всі дані в одиниці СІ. Головне, щоб відповідь була отримана в цих одиницях. До одиниць СІ

відносяться не тільки основні, але і величини, кратні основним, помножені на 10^n , де n – ціле число.

ЛЕКЦІЯ № 2-3. Електронна будова атома

Атом складається з позитивно зарядженого ядра, у якому зосереджена майже вся маса атома, і негативно заряджених електронів, які обертаються навколо ядра. Відцентрова сила протидіє електростатичній силі притягання між електронами та ядром, і тому електрон утримується увесь час на якійсь відстані від ядра. Розмір атома дорівнює $\approx 10^{-8}$ см, ядра 10^{-13} см.

Ядро складається з протонів і нейтронів (разом вони називаються нуклони). Оскільки протони мають позитивний елементарний заряд (+1), а нейтрони – незаряджені частинки, то кількість протонів обумовлює позитивний заряд ядра і дорівнює порядковому номеру елемента в Періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва.

Сума нуклонів (протонів та нейтронів) в атомі становить **масове число (A)** атома:

$$A = Z + N,$$

де Z - кількість протонів (порядковий номер елемента в періодичній системі),

N – кількість нейтронів в ядрі.

На письмі числа A і Z можуть бути записаними у верхньому лівому та нижньому лівому кутах від символу елемента, наприклад ${}_{19}^{39}K$ означає, що атом калію має 39 нуклонів (масове число) і 19 протонів (порядковий номер в періодичній системі). Кількість нейтронів (N) дорівнює різниці

між масовим числом (A) і кількістю протонів (Z). Так, наприклад, в атомі Берилію (${}^9_4\text{Be}$) кількість протонів дорівнює 4, а нейтронів $9 - 4 = 5$.

Усі атоми одного елементу мають завжди постійну кількість протонів (тобто однаковий заряд ядра), але кількість нейтронів для них може бути різною, і тому маса атомів одного й того самого елементу теж може різнитися. Такі атоми називаються ізотопами.

Ізотопи – атоми одного й того самого елементу з однаковим зарядом ядра, але різним масовим числом.

Масове число завжди має ціле значення. На відміну від нього атомна маса – дробове число, бо складається з маси протонів, нейтронів і електронів, які мають масу 1,00728; 1,00867 і 0,00055 а.о.м. відповідно. Крім того, при утворенні ядра з протонів і нейтронів виділяється велика кількість енергії, ядерної енергії, що відповідно до закону Ейнштейна супроводжується зміною маси (дефект маси):

$$E = \Delta m \cdot c^2.$$

В усіх хімічних процесах ядра атомів елементів, що входять до складу реагуючих речовин, не змінюються. Зміни при цьому відбуваються тільки з електронними оболонками, будовою яких пояснюються властивості елементів. Хімічна енергія, таким чином, пов'язана з енергією електронів, тому дуже важливо представляти електронну будову атома.

Електрон (\bar{e}) – частинка, що має елементарний негативний заряд (-1). Маса покою електрону мала і становить 1/1837,14 маси протону, тому масою електрону нехтують у порівнянні з масою ядра.

Електрони, як і інші об'єкти мікросвіту (молекули, атоми, протони, фотони, ...) мають двоїсту **корпускулярно-хвильову природу** і описуються законами квантової механіки. \bar{e} можна розглядати і як частинку, і як хвилю, тобто тут проявляється нерозривність двох якісно різних форм існування матерії: речовини і поля. Ця двоякість, цей дуалізм математично

відображається у *рівнянні Луї де Бройля*, за допомогою якого можна описати рух електрону:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v},$$

де λ – довжина хвилі, яку представляє рух якогось об'єкту (електрону);

m – маса об'єкту (e^-);

v – швидкість руху

h – стала Планка, що дорівнює $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

З одного боку електрон розглядається як класична частинка, рух якої описано у постулатах Бора:

- електрон може рухатися навколо ядра не по будь-яким орбіталям, а тільки по певним *стаціонарним орбітам*;
- обертаючись по стаціонарній орбіті електрон не випромінює енергію;
- випромінювання або поглинання квантів енергії ($\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$) відбувається при стрибкоподібному переході електрону з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

Ці постулати пояснюють наявність *лінійчатих спектрів* поглинання (або випромінювання) атомів під впливом фізичної дії (опромінення, електромагнітного поля, ...).

З іншого боку, згідно з квантовою (хвильовою) механікою, електрон не має траєкторії руху, неможливо описати рух електрону в атомі абсолютно точно, а лише з якоюсь *вірогідністю*.

Рух електрону уявляє собою *пульсуючу електронну хмару* (сферу з негативним зарядом); в будь-якому місці її можна знайти електрон з деякою вірогідністю.

Цей рух описується за допомогою хвильової функції - ψ (пси-функції). Хвильова функція ψ є рішенням рівняння Шредингера. Квадрат цієї

функції ψ^2 пропорційний до електронної густини, тобто вірогідності перебування електрону у точці простору, для якої вона знайдена.

*Простір навколо ядра, в якому з найбільшою вірогідністю (90-95%) може знаходитися e^- , називають **атомною орбіталлю (АО)**.*

Атомні орбіталі, на яких знаходяться електрони, мають різні розміри, форму та характеризуються різною енергією. Атомні орбіталі з однаковою енергією становлять **енергетичні рівні**.

Електрони в атомі розподіляються за енергетичними рівнями (шарами або оболонками). Кожен електрон характеризується набором чотирьох квантових чисел n, l, m_l, m_s . Набором цих чисел, який є своєрідним “електронним паспортом”, можна цілком охарактеризувати стан будь-якого електрона в атомі.

Головне квантове число n характеризує **енергію** електрону, а також **розмір АО**. n визначає, на якому енергетичному рівні розташовується електрон.

Головне квантове число може приймати значення цілих чисел від 1 до ∞ (що відповідають номерам періодів Періодичної системи Д.І.Менделєєва).

$n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad \dots$ – енергетичні рівні
K L M N O P Q ...

Кожен енергетичний рівень має свої підрівні, які відрізняються формою (s, p, d, f, g – підрівні). Знаходження електрону на якомусь певному підрівні визначає орбітальне квантове число.

Орбітальне квантове число l характеризує **енергетичний стан** електрону **на підрівні** і **форму** електронної хмари.

Для кожного n орбітальне квантове число може приймати значення цілих чисел від 0 до $(n-1)$. Тобто кожному значенню n відповідає таке ж число значень l . Це означає, що число підрівнів на кожному рівні дорівнює номеру рівня n (на першому рівні знаходиться один підрівень, на другому – два, і так далі, але не може бути більше 4).

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

s, p, d, f, g

(для зручності чисельним значенням ставляться у відповідність літери: s, p, d, f, g).

Якщо $n = 1$, то $l = 0$ - кількість підрівнів 1- $1s$.

Якщо $n = 2$, то $l = 0$ і 1 - кількість підрівнів 2- $2s$ $2p$.

Якщо $n = 3$, то $l = 0, 1, 2$ - кількість підрівнів 3- $3s$ $3p$ $3d$.

Наступні рівні мають по 4 підрівня (s -, p -, d - і f -підрівні).

s -підрівень складається з однієї s -орбіталі. Вона має сферичну форму і знак хвильової функції плюс або мінус. Така орбіталь не має вузла – місця, в якому електронна густина, що визначається вірогідністю знаходження електрону поблизу даної точки, дорівнює нулю. Електрони на цьому підрівні ($l=0$) називаються s - електронами.

p -підрівень ($l=1$) складають три p -орбіталі (p_x, p_y, p_z). Вони мають форму гантелі, що складається із зв'язаних через вузол двох частин з протилежними знаками хвильової функції. p -орбіталі знаходяться на перпендикулярних вісях (x, y, z) у просторі. Тут розташовуються p -електрони.

d - і f -орбіталі ($l=2$ і 3) мають більш складну форму, на них розташовуються d - і f -електрони.

Магнітне квантове число m_l характеризує **орієнтацію** (магнітний момент) орбіталі у просторі. Тобто воно визначає на якій саме орбіталі знаходиться електрон, наприклад на якій з трьох p -орбіталей знаходиться певний p -електрон. Для кожного числа l магнітне квантове число m_l приймає значення цілих чисел, що змінюються на одиницю від $+l$ до $-l$ через 0 .

$$m_l = +l, \dots, 0, \dots, -l$$

Сумарне число можливих значень m_l – $(2l+1)$ визначає кількість орбіталей на даному підрівні. Так s -підрівень ($l=0, m_l=0$), як було сказано вище, складається тільки з однієї s -орбіталі, бо має одне значення m_l . Для

p -підрівня ($l=1$) магнітне квантове число має три значення $m_l = +1, 0, -1$, тому цей підрівень складається з трьох p -орбіталей (p_x, p_y, p_z), що розташовані взаємно перпендикулярно уздовж вісей координат. Для d -орбіталей, відповідно, відомо п'ять варіантів розташування в просторі ($2l+1=2\cdot 2+1=5$). Відповідність орбітального та магнітного квантових чисел кількості орбіталей на підрівні можна представити таблицею:

| Підрівні | l | m_l | Кількість орбіталей |
|----------|-----|---------------------|---------------------|
| s | 0 | 1 | 1 |
| p | 1 | $+1, 0, -1$ | 3 |
| d | 2 | $+2, +1, 0, -1, -2$ | 5 |
| f | 3 | від $+3$ до -3 | 7 |

Оскільки на першому рівні тільки один s -підрівень, то на ньому знаходиться тільки одна атомна орбіталь; на другому рівні – два підрівня (s - і p -підрівень), а це означає чотири орбіталі, на третьому – дев'ять орбіталей (одна на s -підрівні, три на p -підрівні і п'ять на d -підрівні). Звідси можна зробити висновок, що **кількість орбіталей на рівні дорівнює квадрату значення рівня n^2** .

Спінове квантове число m_s характеризує напрямок руху електронів навколо своєї вісі. Воно може приймати значення:

$$m_s = +1/2 \text{ або } -1/2.$$

Електрони з різними спінами (з різним напрямком обертання навколо своєї вісі), зображуються стрілками \uparrow і \downarrow .

Атомна орбіталь схематично зображується квантовою (енергетичною) коміркою \square .

Розподіл електронів в атомі по атомним орбіталям здійснюється відповідно до правила найменшої енергії, принципів Паулі і Хунда.

1. Правило найменшої енергії – електрони заповнюють орбіталі відповідно зростанню енергії останніх, які розташовуються у такій послідовності:

$$1s^2 \rightarrow 2s^2 \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6 \rightarrow 5s^2 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow 5p^6 \rightarrow 6s^2 \rightarrow 5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^{2-10} \rightarrow 6p^6 \rightarrow 7s^2 \rightarrow 6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^{2-10} \rightarrow 7p^6,$$

де s , p , d , f - енергетичні підрівні, цифри перед буквами означають енергетичний рівень, на якому знаходяться електрони, а індекс зверху праворуч показує число електронів на даному підрівні.

Цей ряд можна одержати за допомогою **правила Клечковського** – більшу енергію мають орбіталі з більшим числом суми головного та побічного квантових чисел ($n + l$); якщо для двох орбіталей сума однакова, то меншу енергію має орбіталь з меншим значенням n .

$$\begin{array}{ll} 1s - & n + l = 1 + 0 = 1 \\ 2s - & n + l = 2 + 0 = 2 \\ 2p - & n + l = 2 + 1 = 3 \\ 3s - & n + l = 3 + 0 = 3 \\ 3p - & n + l = 3 + 1 = 4 \\ 4s - & n + l = 4 + 0 = 4 \\ 3d - & n + l = 3 + 2 = 5 \end{array}$$

Так можна пояснити той факт, що спочатку заповнюється 4s-орбіталь, а потім уже 3d і так далі.

2. Принцип Паулі – в атомі не може бути двох електронів з однаковим набором чотирьох квантових чисел, цей набір повинен відрізнятися хоча б однією цифрою.

Виходячи з цього, можна встановити, скільки електронів може міститись на одній орбіталі.

Коли перші три числа однакові, то повинно відрізнятися останнє m_s . Квантові числа n , l і m_l характеризують орбіталь, а m_s – електрон. Якщо для

різних електронів три перших числа однакові, то це означає, що вони знаходяться на одній орбіталі. Останнє число може мати тільки два значення, і це означає, що *на одній орбіталі може знаходитися не більше двох електронів з різними спінами*, які називають спареними і зображують:

Спареними $\uparrow\downarrow$ називають два електрони з однаковими значеннями n , l , m_l але з різними значеннями m_s .

Загальна кількість електронів на енергетичному рівні визначається по формулі: $N = 2n^2$

3. Правило Хунда. Електронна система атому в межах підрівня намагається набути максимальне значення спіну. А це можливо, якщо на орбіталях підрівня розташовуються спочатку по одному електрону, а потім по другому з протилежно спрямованими спінами.

Наприклад, якщо три р-орбіталі (p_x, p_y, p_z) необхідно заповнити трьома р-електронами, то вони повинні розподілитися по одному на кожній окремій орбіталі (в окремій комірці). Схематичний розподіл електронів у квантових комірках буде таким:



Тоді сумарний спін визначається так і має максимальне значення за модулем:

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +1\frac{1}{2} \qquad \sum m_s = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1\frac{1}{2}$$

Якщо електрони будуть розташовані таким чином $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$, то сумарний спін дорівнює

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{1}{2}$$

і він не буде мати максимальне значення.

ЛЕКЦІЯ № 4. Періодична система елементів Д. І. Менделєєва та періодичний закон Д. І. Менделєєва.

Розташування електронів в атомах має закономірний характер. Відповідно цим закономірностям побудована **періодична система елементів Д. І. Менделєєва**. Користуючись періодичною системою, можна отримати корисну інформацію про будову атома.

Періодична система складається із семи періодів і восьми груп. Усі хімічні елементи пронумеровані і знаходяться на перетинанні відповідної групи і періоду.

Порядковий номер елемента дорівнює заряду ядра, а також кількості електронів, що рухаються навколо ядра.

По горизонталі знаходяться періоди. Їх сім (позначені арабськими цифрами). Перший, другий і третій називаються малими, а четвертий, п'ятий, шостий і сьомий – великими.

Номер періоду дорівнює кількості енергетичних рівнів в атомах елементів, що знаходяться в даному періоді.

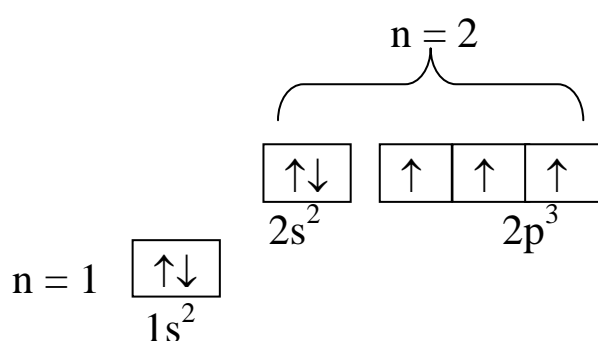
У періодичній системі по вертикалі розташовані групи, пронумеровані римськими цифрами. Групи складаються з головних та побічних підгруп. Головні підгрупи елементів складають елементи другого, третього періоду та розташованих під ними елементів. Побічні підгрупи елементів складаються з перехідних елементів (вони зсунуті у бік від елементів головних підгруп).

Номер групи дорівнює кількості валентних електронів на зовнішньому енергетичному рівні для елементів головних підгруп і кількості електронів на зовнішньому та на попередньому від нього підрівнях для елементів побічних підгруп.

Розташування електронів в атомі на рівнях та підрівнях зображується у вигляді електронних формул і графічних формул за допомогою

квантових комірок. Наведемо відповідні формули для атому Нітрогену. Нітроген має порядковий номер 7, це означає, що його атом має сім електронів. Нітроген знаходиться у другому періоді, у п'ятій групі головній підгрупі періодичної системи, це означає, що атом має два енергетичних рівня і п'ять електронів на останньому (2-му) енергетичному рівні. Таким чином, розподіл електронів в атомі Нітрогену такий:

${}_7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ і графічна електронна формула:



В атомі Нітрогену три неспарених p-електрони.

Електронно-графічні формули атомів дають змогу визначити валентність атому у нормальному та збудженому стані, тобто визначити його хімічну активність, кількість зв'язків, що може він утворювати; передбачити форми хімічних сполук цього елемента та їх властивості.

Електронна будова атому пояснює і періодичну зміну властивостей елементів. При зростанні кількості електронів в атомах від 1 до 107 періодично повторюється електронна конфігурація (розташування електронів на останніх рівнях) атомів. А оскільки властивості елементів залежать від кількості електронів на зовнішньому енергетичному рівні (та передостанньому – для перехідних елементів), то вони теж періодично повторюються. Ця залежність властивостей від будови атому відображена в **періодичному законі Д. І. Менделєєва**.

Періодичний закон Д. І. Менделєєв сформулював таким чином: «Властивості простих тіл, ... сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від величини атомних мас елементів».

Сучасне формулювання таке: **фізичні і хімічні властивості елементів знаходяться в періодичній залежності від заряду ядра (сума протонів у ядрі) або:**

періодична повторюваність властивостей елементів обумовлена періодичним повторенням схожих електронних конфігурацій атомів.

Наприклад, всі атоми головної підгрупи **I групи** H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr мають на зовнішньому рівні по одному s-електрону; їхні електронні формули закінчуються конфігурацією: ns^1 , де n-період у якому знаходиться елемент.

Всі атоми елементів головної підгрупи **II групи** Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra мають по два s-електрони (це s-елементи), тому їх електронні формули мають закінчення $...ns^2$.

Атоми елементів головної підгрупи **III групи** B, Al, Ga, In, Tl мають на зовнішньому рівні два s-електрони і один p-електрон; атоми елементів головної підгрупи **IV групи** C, Si, Ge, Sn, Pb – два s-електрони і два p-електрони (тобто зовнішній енергетичний рівень цих атомів має однакову конфігурацію s^2p^2). При переході до наступних груп кількість електронів в атомах елементів зростає на один і розташовується кожен наступний електрон на p-підрівні до його максимального заповнення np^6 .

Таблиця 1. Конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів головної підгрупи I - VIII груп:

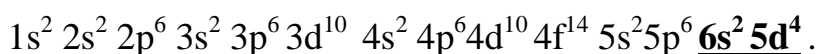
| Групи | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|-------------------------|------------|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Електронні конфігурації | ns^1 | ns^2 | ns^2np^1 | ns^2np^2 | ns^2np^3 | ns^2np^4 | ns^2np^5 | ns^2np^6 |
| Електронне сімейство | s-елементи | | p-елементи | | | | | |

Оскільки в атомах елементів головних підгруп III - VIII груп останні електрони заповнюють p-підрівень, то вони називаються p-елементами і

відносяться до p-електронного сімейства. Елементи побічних підгруп відносяться до d-електронного сімейства.

Електронна конфігурація атомів d-елементів $ns^{1-2}(n-1)d^{1-10}$. Електрони, що знаходяться на останньому та передостанньому підрівнях є валентними електронами для атомів елементів побічних підгруп. Для перехідних металів III - VII груп кількість цих валентних електронів співпадає з номером групи. Наприклад, Цирконій Zr з порядковим номером 40 має електронну конфігурацію $5s^2 4d^2$ і це означає, що елемент знаходиться у четвертій групі, бо у нього чотири валентних електрони.

Вольфрам W має порядковий номер 74, тобто атоми цього елемента мають 74 електрони. Електронна формула Вольфраму:



З цієї формули видно, що Вольфрам знаходиться у шостому періоді (бо має 6 енергетичних рівнів), у шостій групі побічній підгрупі, бо це d-елемент і має він шість валентних електронів, які розташовані на останньому та передостанньому підрівнях. Таким чином Вольфрам має максимальну валентність VI, наприклад в оксиді складом WO_3 , вольфрамат калію K_2WO_4 тощо.

Елементи, що йдуть за Лантаном (лантаноїди) і за Актинієм (актиноїди) відносяться до f-електронного сімейства, бо останні електрони в атомах розташовані на f-підрівні.

Елементи 2 і 3 періодів називаються типовими, тому що їхні властивості змінюються типово: від активних лужних металів на початку періоду, потім трохи менш активних лужноземельних металів, через типові неметали до інертних газів.

Активні властивості лужних металів обумовлені рухливістю *s-електрона* на зовнішньому енергетичному рівні: чим легше атом віддає електрон, тим більше виражені його металеві властивості. Металічні

властивості зверху донизу підсилюються, бо зростає кількість енергетичних рівнів в атомах і тому зростає атомний радіус елементів. Таким чином, електрони, що знаходяться на більшій відстані від ядра легше відриваються від нього, тобто менше треба витратити енергії (енергія іонізації) на відрив е від ядра. Найбільш активні метали – рубідій, цезій, францій, вони є найбільш сильними відновниками, а їхні гідроксиди – найсильніші луги.

Властивості неметалів обумовлені здатністю елементів притягати до себе інші електрони для утворення стійкої восьмиелектронної конфігурації. Чим більше електронів знаходиться в атомі на останньому енергетичному рівні, тим легше від приєднує до себе електрони, яких не вистачає до завершення останнього енергетичного рівня. Здатність атомів елементів притягувати електрони характеризується спорідненістю атома до електрону та електронегативністю елемента. У періодах періодичної системи ці характеристики зростають зліва направо, а це означає також, що металічні властивості зменшуються, а неметалічні зростають. Найбільш активний неметал – флуор. Він є найбільш сильним окисником.

Хімічна активність елементів характеризується такими параметрами як: ступінь окислення, енергія іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність.

Енергія іонізації – енергія, необхідна для переведення електрона з орбіталі на нескінченну відстань від ядра з утворенням позитивно зарядженого іону.

Спорідненість до електрона – зміна енергії, що відбувається при приєднанні електрона до атома або до іона.

Ці поняття стосуються атома, що знаходиться в газоподібному незбудженому стані. Збуджений стан атома – порушення одного з трьох правил заповнення орбіталей електронами.

Електронегативність – це здатність атомів у молекулі притягати до себе електрони.

Електронегативність атома може визначатися як арифметична напівсума його енергії іонізації і спорідненості до електрона. Чим більше ця величина, тим більше елемент виявляє неметалічні властивості. Електронегативність має розмірність енергії. Користуватися її абсолютними значеннями незручно. Якщо прийняти електронегативність літію за одиницю і порівняти з нею електронегативність інших елементів, то можна одержати прості і зручні для порівняння величини.

Електронегативність збільшується зліва направо у періодах, а по вертикалі знизу вверх. Таким чином, самий електронегативний елемент *F*.

Ступінь окислення – це умовний заряд атома в сполуці, обчислений виходячи з припущення, що речовина складається тільки з іонів. Номер групи, у якій знаходиться елемент, як правило, дорівнює значенню його вищого ступеня окислення

Таблиця 2. Відносна електронегативність елементів

| | | | | | | |
|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Li 0,98 | Be 1,50 | B 2,0 | C 2,50 | N 3,07 | O 3,50 | F 4,10 |
| Na 0,93 | Mg 1,2 | Al 1,6 | Si 1,8 | P 2,2 | S 2,6 | Cl 3,0 |
| K 0,91 | Ca 1,04 | Ga 1,8 | Ge 1,8 | As 2,1 | Se 2,5 | Br 2,8 |
| Rb 0,89 | Sr 0,99 | In 1,5 | Sn 1,8 | Sb 1,8 | Te 2,1 | I 2,6 |

(виключення – кисень, фтор, мідь, срібло і золото), тобто кількості валентних електронів. Для неметалів нижчий ступінь окислення відповідає числу електронів, що необхідно приєднати атому для утворення стійкої восьмиелектронної конфігурації. Так, для р-елементів VII, VI, V і IV груп нижчий ступінь окислення дорівнює відповідно -1, - 2, - 3, - 4.

Ступінь окислення елемента визначає форму і властивості сполук, які він утворює. Так, наприклад, якщо елемент (E) виявляє ступінь окислення +1 (+2, +3, +4, +5, +6, +7), то елемент утворює відповідно оксиди E_2O (EO , E_2O_3 , EO_2 , E_2O_5 , EO_3 , E_2O_7) та інші сполуки відповідної форми. У ряду оксидів властивості змінюються від основних через амфотерні до кислотних, тому наведені оксиди утворюють відповідні гідроксиди, амфотерні гідроксиди або кислоти.

ЛЕКЦІЯ № 5. Хімічний зв'язок

- 1. Ковалентний зв'язок. Механізми її утворення. Властивості, типи ковалентного зв'язку.**
- 2. Іонний зв'язок.**
- 3. Металічний зв'язок.**
- 4. Водневий зв'язок.**
- 5. Міжмолекулярна взаємодія.**

Хімію можна охарактеризувати як науку, що займається вивченням хімічних взаємодій між молекулами різних речовин. Процес хімічної взаємодії, що описується рівнянням хімічної реакції, супроводжується повним або частковим розривом зв'язків у вихідних молекулах і утворенням зв'язків у молекулах продуктів реакції.

Хімічний зв'язок – це сила, яка утримує разом два атоми, два іони або дві молекули.

Хімічний зв'язок має електростатичну природу, бо зв'язок між частинками відбувається за рахунок електростатичних сил притягання між протилежно зарядженими частинками (між катіонами і аніонами; між ядром одного атома і електронами іншого) та сил відштовхування між однойменно зарядженими частинками. Сили притягання та сили

відштовхування урівноважують одна одну, результуюча сила і є тою силою, що утримує разом різні частинки.

Існує чотири типи хімічного зв'язку між атомами: **ковалентний, іонний, металічний, водневий.**

Ковалентний хімічний зв'язок – це наявність підвищеної електронної густини між ядрами атомів за рахунок об'єднання електронів. Це зв'язок, що відбувається за рахунок спільної електронної пари між двома атомами.

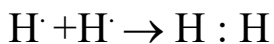
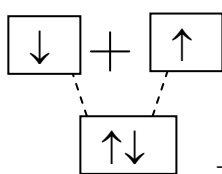
Загальні електрони розташовуються на молекулярній орбіталі, що утворюється в результаті перекривання вихідних атомних орбіталей при зближенні атомів. Загальні електронні пари можуть утворюватися за двома механізмами:

обмінному – у результаті спарювання на молекулярній орбіталі неспарених електронів, що знаходилися на атомних орбіталах вихідних атомів;

донорно-акцепторному – за рахунок пари електронів одного атома (донору) і вільної орбіталі іншого (акцептору).

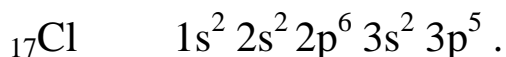
Обидва механізми рівнозначні і не впливають на характеристики хімічного зв'язку, що утворився.

Відповідно до *методу валентних зв'язків (ВЗ)* утворення ковалентного зв'язку за обмінним механізмом, наприклад у молекулі H_2 , можна пояснити таким чином. При зближенні двох атомів H відбувається перекривання їх електронних хмар. Між центрами ядер утворюється молекулярна двоелектронна хмара, що має максимальну електронну густину. Збільшення густини негативного заряду сприяє збільшенню сил притягання між ядрами і молекулярною хмарою, що супроводжується зменшенням енергії системи. Якщо спини електронів, що беруть участь в утворенні зв'язків однакові, зв'язок не утворюється, якщо спини різні – зв'язок утворюється.

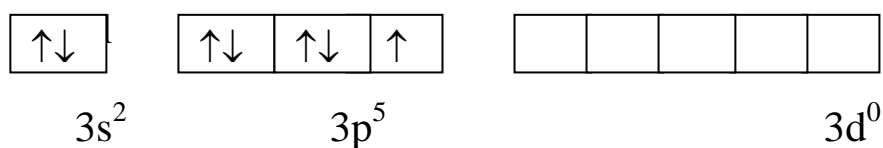


– молекулярний енергетичний рівень нижче, ніж у атомів Гідрогену, а це означає стан більш стійкий.

В утворенні ковалентного зв'язку за обмінним механізмом беруть участь неспарені електрони. В атомі Хлору на зовнішньому рівні знаходиться сім електронів ($3s^2 3p^5$), з них шість спарені, а сьомий – р-електрон неспарений.

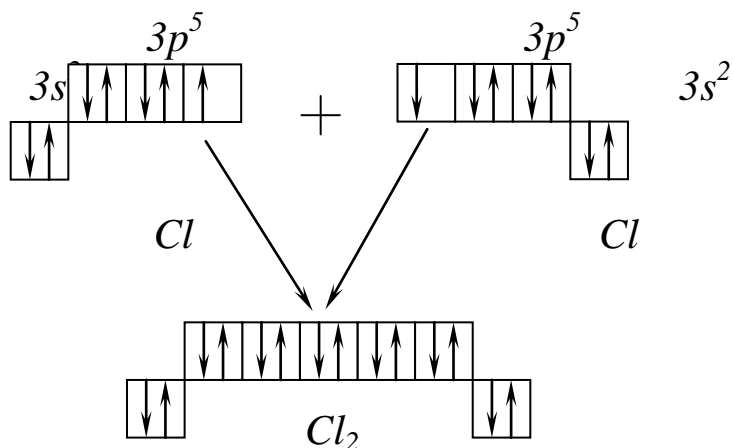
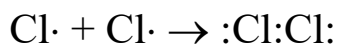


Розподіл електронів зовнішнього рівня атома Хлору по квантовим коміркам має такий вигляд:

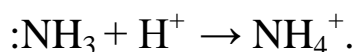


Число неспарених електронів 1, валентність 1.

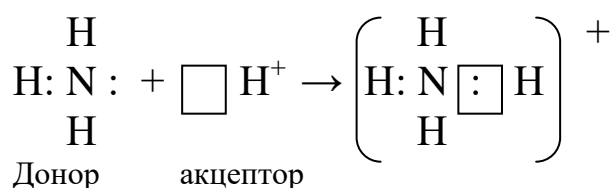
При зближенні двох атомів Хлору валентні р-орбіталі перекриваються та неспарені електрони спарюються.



Як приклад донорно-акцепторного механізму утворення ковалентного зв'язку можна розглянути утворення іону амонію NH_4^+ :



В молекулі аміаку NH_3 атом Нітрогену має неподілену пару електронів, то він може виступати в ролі донору, тобто надавати цю електронну пару для утворення ковалентного зв'язку. В іоні Гідрогену є вільна (незаповнена) $1s$ -орбіталь, то він може прийняти електронну пару Нітрогену, тобто він виступає в ролі акцептору:



Двоелектронна хмара атому Нітрогену стає загальною для Нітрогену та Гідрогену. Виникає четвертий ковалентний зв'язок такий же за своїми характеристиками, як і інші три ковалентні зв'язки.

В залежності від характеру перекривання орбіталей можливе утворення σ - і π -зв'язків (див. мал.1):

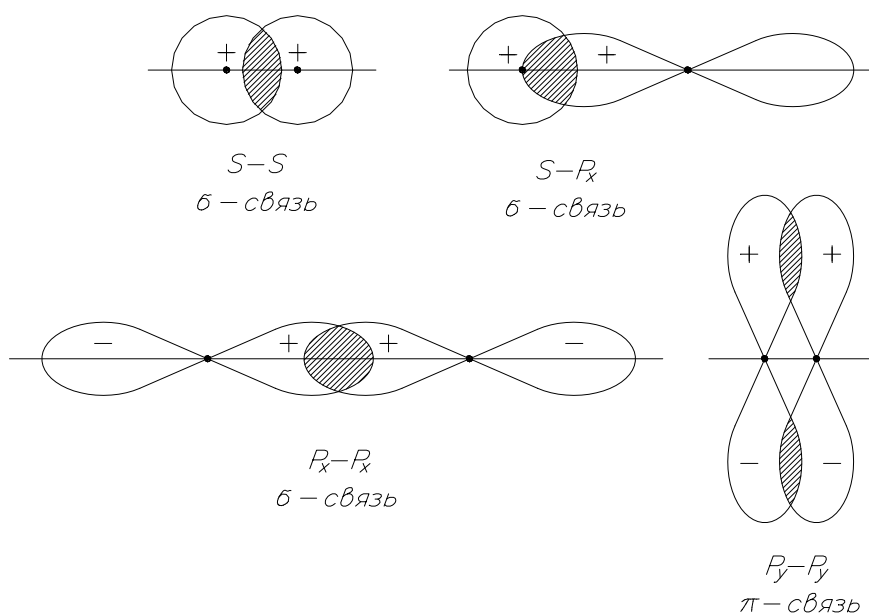


Рис.1. Перекривання орбіталей при утворенні σ - і π -зв'язків.

σ -зв'язок – перекривання атомних орбіталей уздовж лінії, що зв'язує ядра (перекривання одним знаком хвильових функцій);

π -зв'язок – перекривання з двох боків від лінії, що зв'язує ядра (одночасне перекривання двома знаками).

Якщо пара електронів здійснює зв'язок між двома атомами, то зв'язок локалізований, якщо між декількома – то делокалізований. Найчастіше делокалізованим буває π -зв'язок.

Характеристики ковалентного зв'язку.

Довжина зв'язку – оптимальна відстань між ядрами атомів, що відповідає механізму зв'язку.

Енергія зв'язку - кількість енергії, що виділяється при утворенні зв'язку, або енергія необхідна для розриву зв'язку.

Насичуваність визначається максимальною валентністю атома. Якщо атом якогось елемента приєднує максимальну кількість інших атомів, то усі його зв'язки насичені. Якщо, наприклад, чотирьохвалентний атом приєднав до себе тільки три інших атоми, то він має ненасичений зв'язок. Наприклад, в молекулі етану усі ковалентні зв'язки насичені, а в молекулі етилену і ацетилену зв'язки ненасичені, бо атом Карбону, що має чотири валентних орбіталей зв'язан тільки з трьома атомами в етилені і тільки з двома атомами в молекулі ацетилену.

Направленість – це певне розташування зв'язку у просторі по відношенню до других зв'язків. Направленість ковалентного зв'язку визначається гібридизацією центрального атому.

Гібридизація – усереднення орбіталей за формою та енергією. В залежності від гібридизації молекулярні орбіталі можуть мати різний напрямок у просторі:

sp -гібридизація – лінійне розташування орбіталей (гібридний кут - 180^0);

sp^2 -гібридизація – до вершин рівностороннього трикутника ($\alpha=120^0$);

sp^3 -гібридизація – до вершин тетраедру ($\alpha=109^028'$);

sp^3d -гібридизація – до вершин тригональної біпіраміди або тетрагональної піраміди;

sp^3d^2 -гібридизація – до вершин октаедру;

dsp^2 -гібридизація – до вершин квадрата ($\alpha=90^0$).

Крім того, що гібридні орбіталі беруть участь в утворенні σ -зв'язку, вони можуть нести на собі неподілені пари електронів, що в цілому визначає геометричну конфігурацію молекул.

Якщо d – кількість неподілених пар, то

при sp -гібридизації молекула AB_2 – лінійна ($d=0$);

при sp^2 -гібридизації молекула AB_3 – трикутна ($d=0$), а

AB_2 - кутова ($d=1$);

при sp^3 -гібридизації – AB_4 – тетраедрична ($d=0$),

AB_3 – тригональна піраміда ($d=1$),

AB_2 – кутова ($d=2$) і т.і.

Полярність зв'язку - наявність на атомах часткового позитивного і негативного зарядів, що виникають внаслідок різної електронегативності атомів. Це приводить до виникнення дипольного моменту в молекулі:

$$\mu = l \cdot \delta$$

де δ - ефективний заряд;

l - довжина диполя, тобто відстань між центрами ваги позитивних і негативних зарядів.

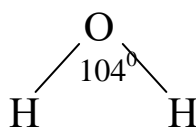
Дипольний момент – це вектор, що направлений від позитивного заряду до негативного. Вимірюється дипольний момент у дебаях (D): $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Полярність зв'язку не слід плутати з полярністю молекули, що визначається як сума векторів дипольних моментів усіх зв'язків у молекулі.

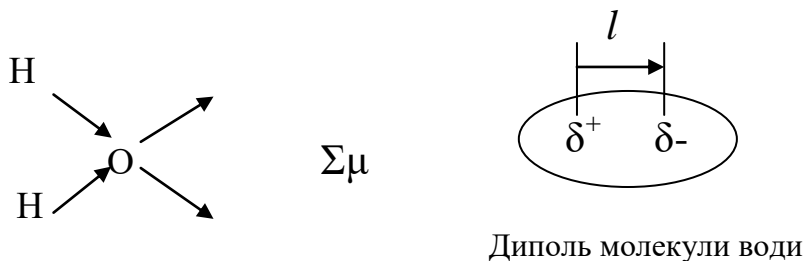
Наприклад, в молекулі CO_2 кожен з двох зв'язків C-O полярний ($\mu = 8,9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), а в цілому молекула неполярна. Між атомами Карбону і Оксигену виникають дипольні моменти, що направлені в протилежних напрямках. Результируючий дипольний момент $\mu = 0$.



В молекулі H_2O атом Оксигену перебуває в sp^3 -гібридному стані, тобто він має чотири гібридних орбіталі, на двох з яких знаходяться електронні пари. Дві гібридні орбіталі мають по одному неспареному електрону і утворюють зв'язок з одноелектронними орбіталями атомів Гідрогену. Таким чином, чотири гібридні орбіталі направлені до вершин тетраедру, але величина валентного кута між ковалентними зв'язками менша, ніж $109^{\circ}28'$. Це пов'язано з відштовхуючою дією неподілених, незв'язаних електронних пар. Тому кут між вісями, що з'єднують центри атомів Н-О-Н становить $104^{\circ}5'$. Молекула H_2O має кутову будову:



Дипольні моменти зв'язків і неподілених пар розташовані під кутами близькими до тетраедричних і їхня векторна сума не дорівнює 0 ($\Sigma \mu \neq 0$). В цілому молекула полярна і має вигляд диполя.



ЛЕКЦІЯ № 6. Хімічний зв'язок (продовження). Іонний та металевий зв'язок. Міжмолекулярна взаємодія.

Мірою полярності зв'язку може бути величина дипольного моменту (μ) або різниця електронегативностей атомів (ΔE). В залежності від полярності зв'язку можна охарактеризувати три різних випадки зв'язку.

1. Якщо атоми мають однакову електронегативність, то $\Delta E=0$ і $\mu=0$, на атомах не виникають часткові заряди. Це відповідає існуванню між атомами **ковалентного неполярного** зв'язку (загальні електрони не зміщені ні до якого з атомів, а знаходяться симетрично до їхніх центрів).

Найчастіше такий зв'язок виникає між атомами одного елементу. Наприклад, в молекулах O_2 , H_2 , N_2 , Cu_2 , PH .

2. Якщо атоми мають різну електронегативність, то електрони зміщені до більш електронегативного атому, внаслідок чого на атомах виникають часткові заряди $\delta < 0,5$. В такому випадку виникає **ковалентно-полярний** зв'язок, який характеризується величинами:

$$0 < \Delta E < 2,1 \quad \text{і} \quad 0 < \mu < 13 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Найчастіше такий зв'язок виникає між атомами неметалів, але може існувати між атомами металу та неметалу, які не сильно різняться величинами електронегативності. Наприклад, в молекулах HCl , CO_2 , NH_3 , H_2O , CaH_2 , Mg_2Si .

3. Якщо атоми сильно різняться величинами електронегативності, то вважається, що електрони від одного атому цілком переходять до атому з більшою електронегативністю, в результаті чого утворюються катіон і аніон, між якими здійснюється електростатичне притягання – **іонний зв'язок**. Він має такі характеристики:

$$\Delta E > 2,1; \quad \delta > 0,5; \quad \mu > 13 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$

Найчастіше такий зв'язок виникає між атомами неметалів VI- VII груп та атомами металів I-II груп. Наприклад для речовин NaCl, CaCl₂, Cs₂O. Крайній випадок такого зв'язку CsF.

Іонний тип зв'язку характеризується максимальною полярністю, неспрямованістю і ненасичуваністю. Останні дві характеристики обумовлені тим, що електростатично взаємодіючі іони варто розглядати як сфери, що несуть або позитивний, або негативний заряд.

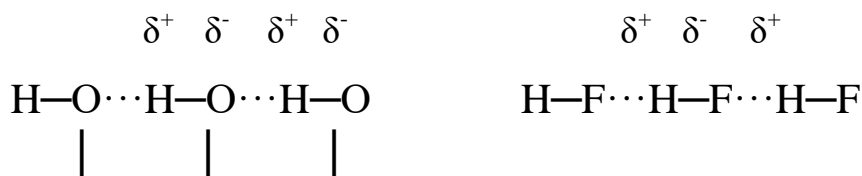
У досліджуваному курсі більшість молекул утворюється за рахунок ковалентного або іонного типів зв'язку, але існує багато молекул, в яких одночасно реалізовані обидва зв'язки. Наприклад, в молекулі сульфату натрію Na₂SO₄ між атомом Сульфору та атомами Оксигену – ковалентно-полярний зв'язок, атом же Натрію віддає свій електрон сульфат-іону і між ними виникає іонний зв'язок.

В дійсності чисто іонних і чисто ковалентних зв'язків не існує. У випадку $\delta = 0,5$ ($\Delta E = 2,1$) реалізується приблизно 75% іонного типу зв'язку.

Металевий зв'язок – це зв'язок, який існує в металах в стандартних умовах. Він здійснюється між катіонами металу за рахунок узагальнення усіх валентних електронів, що рухаються між вузлами металічної кристалічної решітки.

Водневий зв'язок – це зв'язок, що відбувається між атомами Гідрогену (H) та атомами F, O, Cl, N, S, які характеризуються великим значенням електронегативності.

Водневий зв'язок позначається пунктиром, наприклад:



Н Н Н

Механізм утворення цього зв'язку включає електростатичне притягання позитивного полюсу на атомі Н і негативного полюсу, що виникає на атомах наведених неметалів. Також цей механізм включає притягання полярних молекул і ковалентно донорно-акцепторну взаємодію. Він менш міцний, ніж звичайний хімічний зв'язок, але визначає багато властивостей речовин. Наприклад, водневий зв'язок є причиною асоціації молекул води, фтороводню, оцтової кислоти, ускладнює відрив молекул однієї від іншої і є причиною аномально високих температур плавлення і кипіння цих речовин.

Водневий зв'язок може бути внутрішньомолекулярним та міжмолекулярним.

Міжмолекулярна взаємодія існує між молекулами і слабша ніж зв'язок між атомами, іонами. До міжмолекулярних взаємодій належать:

орієнтаційна - за рахунок електростатичного притягання диполів полярних молекул, тобто це зв'язок між полярними молекулами;

дисперсійна - за рахунок взаємодії миттєвих диполів неполярних молекул;

індукційна - за рахунок взаємодії диполя полярної молекули й індукованого (наведеного) диполя неполярної молекули.

У твердому агрегатному стані речовини утворюють **кристалічні ґратки** – тримірні утворення з упорядкованим розташуванням частинок.

Види кристалічних ґрат:

молекулярні ґратки - у вузлах розташовані молекули, утримувані силами міжмолекулярної взаємодії або водневим зв'язком;

атомні ґратки - у вузлах розташовані атоми, що утримуються ковалентним зв'язком;

металеві ґратки - катіони металів у вузлах утримуються металевим зв'язком;

іонні ґратки – іони у вузлах утримуються іонним зв'язком.

ЛЕКЦІЯ № 7. Термодинаміка. Перший закон термодинаміки. Ентальпія

План

1. Визначення понять термодинаміка, термохімія, тепловий ефект реакції.
2. Система, види систем та термодинамічні параметри, що описують будь-яку систему.
3. Перший закон термодинаміки.
4. Тепловий ефект ізобарного та ізохорного процесів.
5. Експериментальне визначення теплових ефектів.
6. Розрахунки ентальпії реакції. Закон Гесса.

“Термодинаміка” – це слово, що утворено від грецьких слів “термос”- тепло та “динамос”- сила. Тепло пов’язано з енергією, сила з роботою, то термодинаміка досліджує енергію та роботу в макроскопічних системах, можливість використання енергії з метою отримання корисної роботи.

Термодинаміка -- наука про взаємні перетворення різних видів енергії.

Термодинаміка встановлює закони цих перетворень, а також напрямок самовільного протікання різних процесів у даних умовах.

Усі хімічні реакції супроводжуються поглинанням або виділенням енергії, найчастіше у вигляді теплоти Q .

При хімічних реакціях відбуваються глибокі якісні зміни в системі, розриваються зв'язки у вихідних речовинах і виникають нові зв'язки в кінцевих продуктах. Для розриву зв'язку потрібно затратити енергію, а при

утворенні нового зв'язку енергія виділяється. Якщо на розрив зв'язків витрачається більше енергії, чим її виділяється при утворенні нових, то процес буде йти з поглинанням енергії, а якщо навпаки, то з виділенням.

Тепловий ефект реакції (Q) - кількість теплоти, що виділилася або поглинулася в ході хімічної реакції.

Термохімія - розділ хімії, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій.

Термохімічні рівняння – рівняння хімічних реакцій, у яких в кінці зазначено тепловий ефект хімічної реакції. В цих рівняннях також біля символів хімічних сполук указують їх агрегатний стан або кристалічну модифікацію. Прийняті скорочення: (г)–газ, (р)–рідина, (к)– кристалічна речовина.

Тепловий ефект реакції виражається в кДж або в ккал (1 Дж = 0,2394 кал, 1 ккал = 4,184 кДж) і відноситься до того числа молей речовини, яке зазначене в рівнянні реакції. Наприклад,



Перша реакція супроводжується виділенням теплоти і її кількість записується в рівнянні хімічної реакції зі знаком «+»; друга реакція протікає з поглинанням теплоти, в рівнянні – знак «-».

Екзотермічні реакції – реакції, що супроводжуються виділенням теплоти ($Q > 0$).

Ендотермічні реакції – реакції, що супроводжуються поглинанням теплоти ($Q < 0$).

Будь-яку реакцію можна розглядати як термодинамічну систему.

Система – це об'єкт природи або сукупність їх, що реально або умовно відокремлені від навколишнього середовища. Кількість частинок, мікрооб'єктів повинна бути більш 10^{10} - 10^{13} . Це може бути хімічний стакан з речовинами, теплообмінник на підприємстві або уся планета.

Системи: відкриті, закриті та ізольовані.

У відкритих системах відбувається обмін речовиною та енергією з навколишнім середовищем, закриті - обмінюються тільки енергією, а ізольовані не обмінюються з зовнішнім середовищем ні енергією, ні речовиною.

Кожна система має свої **термодинамічні параметри**, які характеризують стан системи: температура – T , об'єм - V , тиск - P , маса - m , кількість речовини – n , внутрішня енергія - U .

Ці термодинамічні параметри називаються *функціями стану системи*. Це такі параметри системи, зміна яких не залежить від шляху переходу системи з одного стану в інший, а залежать тільки від характеристик початкового та кінцевого станів системи. Наприклад: $T=T_2-T_1$.

Внутрішня енергія системи U – це загальний запас енергії системи: кінетичної та потенційної. Сума кінетичної енергії визначається поступовим, обертальним та коливальним рухом усіх частинок, а потенційна енергія системи залежить від енергії взаємодії між частинками, від їх взаємного розташування.

Внутрішня енергія – повна енергія системи без потенційної енергії, обумовленої положенням системи в просторі, і без кінетичної енергії системи як цілого.

Абсолютне значення внутрішньої енергії U речовин невідомо тому, що не можна привести систему в стан, позбавлений енергії, тобто не має нульової точки, точки відрахування. Внутрішня енергія, як і будь-який вид енергії, є *функцією стану*, тобто її зміна однозначно визначається початковим і кінцевим станом системи і не залежить від шляху переходу, по якому протікає процес. Можна визначити зміну внутрішньої енергії системи (ΔU) при переході від початкового стану U_1 в кінцевий U_2 .

Якщо $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$. Якщо $U_2 < U_1$, то $\Delta U < 0$.

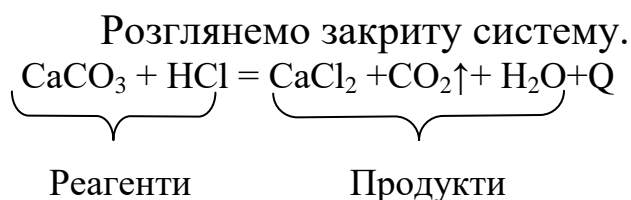
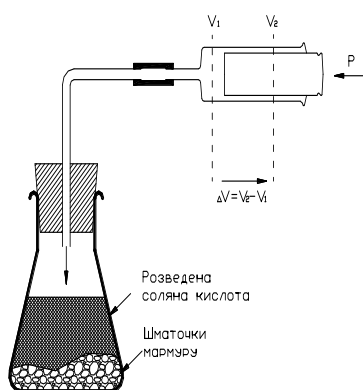
Енергія може передаватися двома способами: у вигляді теплоти Q та у вигляді роботи – A .

Теплота Q – енергія, що передається за рахунок хаотичного руху великої кількості молекул.

Робота A - енергія, що передається за рахунок упорядкованого руху великої кількості частинок.

Теплота (Q) та робота (A) не є властивостями системи. Так система може виконати роботу або передати теплоту, але не можна казати, що система має якусь теплоту чи роботу. Теплота і робота не є також функціями стану, тому що вони служать формами передачі енергії і зв'язані

з процесом. Ці характеристики залежать від засобу та від шляху переходу системи з одного стану в інший.



В результаті взаємодії розведеної соляної кислоти зі шматочками мармуру CaCO_3 виділяється газ і тепло (посуд з реакційною сумішшю розігрівається). Газ виштовхує поршень і система виконує роботу розширення.

Таким чином внутрішня енергія системи (U) змінюється за рахунок виділення тепла (Q) та виконання роботи проти зовнішніх сил ($-A$). Роботу, що здійснена системою, прийнято вважати негативною, роботу, що відбувається над системою – позитивною.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A \quad (4.1.)$$

Енергія, теплота і робота вимірюються в однакових одиницях: в джоулях або калоріях.

З курсу фізики відомо, що робота визначається добутком сили на відстань зміщення в напрямку дії сили. Сила в даному випадку - це

внутрішній тиск (p) системи, а відстань визначається різницею об'ємів. Внутрішній тиск в системі дорівнює зовнішньому тиску P по величині, але протилежний за знаком. Тоді робота, що виконується системою проти зовнішніх сил може бути виражена

$$A = \text{сила} \cdot (\text{відстань переміщення})$$

$$A = p \Delta V = -P \Delta V, \quad \text{тоді} \quad (4.2.)$$

$$\Delta U = Q - p \Delta V \quad (4.3.)$$

Таким чином, будь-який процес підкоряється загальному закону природи - закону збереження енергії, який стверджує, що енергія не може утворюватися із нічого, а також зникати в нікуди, енергія може тільки перетворюватися з однієї форми в іншу.

Інша формулювання цього закону – це **I закон термодинаміки**:

енергія ізольованої системи завжди постійна;

в неізольованій системі зміна енергії може відбуватися за рахунок теплообміну з навколишнім середовищем та за рахунок виконання роботи над зовнішніми силами.

$$\Delta U = Q - A \quad (4.3.)$$

Теплові ефекти в ізобарному та ізохорному процесах. Ентальпія. Закон Гесса. Наслідки з закону Гесса.

Теплота Q , яку поглинула система, йде на зміну її внутрішньої енергії ΔU і на здійснення системою роботи A :

$$-Q = \Delta U + A \quad (4.4.)$$

Розглянемо чому дорівнюють теплові ефекти процесів, що відбуваються при постійному тиску чи об'ємі.

Ізобарно-ізотермічний процес

Так як більшість хімічних реакцій проходить при постійному тиску, то для ізобарно-ізотермічного процесу (P-const, T-const) теплота:

$$-Q_p = \Delta U + p \Delta V, \quad (4.4.)$$

$$-Q_p = (U_2 - U_1) + p (V_2 - V_1);$$

$$-Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Суму $(U + pV)$ позначимо через H , тоді

$$-Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (4.5.)$$

Величину H називають *ентальпією*. Зміна її розраховується, як різниця між кінцевим та початковим значеннями, тому ентальпія є теж функцією стану системи і не залежить від шляху, по якому протікає процес.

Ентальпія реакції ($\Delta H_{p-цїї}$) – це тепловий ефект реакції при постійному тиску $-Q_p = \Delta H$.

Ізохорно-ізотермічний процес

Теплота в ізохорно-ізотермічному процесі (V, T-const) дорівнює :

$$-Q_V = \Delta U + p \Delta V, \quad \text{якщо } \Delta V=0, \text{ то}$$

$$-Q_V = \Delta U \quad (4.6.)$$

Тепловий ефект реакції, що відбувається при постійному об'ємі дорівнює зміні внутрішньої енергії системи ΔU .

Такі реакції протікають у герметично закритих ємностях (автоклавах, калориметричних бомбах).

В звичайних умовах коли реакція відбувається в конденсованій системі (між рідинами або твердими сполуками), то об'єм системи майже не змінюється $\Delta V=0$ і

$$\Delta H \approx \Delta U$$

Надалі будемо розглядати реакції, що протікають при постійному тиску, для яких теплота розраховується як зміна ентальпії.

Методи визначення енергетичної цінності сполук.

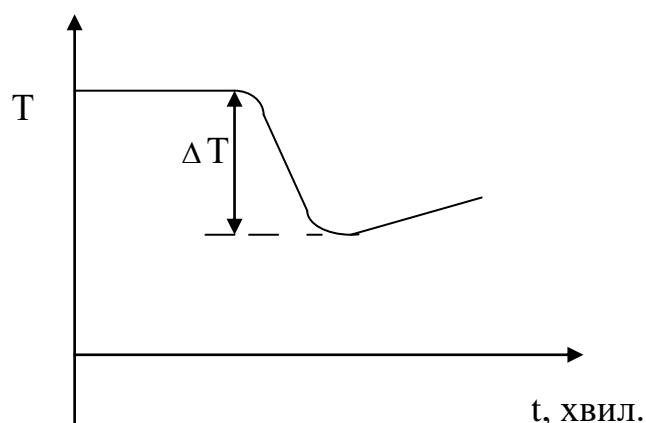
Експериментальне визначення ентальпії називається *калориметрією*. Особливо велике значення має визначення енергетичної цінності пального або продуктів харчування.

Калориметр – теплоізольована посудина, що застосовується для вимірювання теплового ефекту реакції. Простіший калориметр можна підготувати, використовуючи звичайний стакан з полістиролу, в якому знаходиться реакційна суміш. Коли відбувається взаємодія, реакційна суміш розігрівається (у випадку екзотермічної реакції) або охолоджується (у випадку ендотермічної реакції). В дослідах вимірюється зміна температури вмісту посудини, теплоємність вмісту посудини та маса досліджуваної речовини. Величина ΔT пов'язана з теплотою відношенням:

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta T, \quad (4.7.)$$

де m – маса вмісту посуду,
 C - теплоємність вмісту.

Наприклад, якщо у воді розчинити сіль хлорид калію, температура буде падати, бо це ендотермічний процес. Щоб отримати точне значення ΔT , будують графік залежності температури від часу, вимірюючи температуру кожні 30 секунд.



Для вимірювання теплового ефекту реакції горіння при постійному об'ємі (Q_V) використовується *калориметрична бомба*. Вона представляє собою міцний посуд, що герметично зачиняється і оточується теплоізолюючим водяним шаром. Зразок з певною масою знаходиться в середині бомби в атмосфері чистого кисню під тиском 25 атм. За допомогою електричної іскри зразок підпалюють. Енергія, що виділяється у ході горіння передається воді. Якщо виміряти зміну температури, можна розрахувати тепловий ефект даної реакції, калорійність будь-якого продукту харчування.

Але не для всіх реакцій можна експериментально визначити тепловий ефект. Якщо це не можливо зробити експериментально, тепловий ефект розраховують, використовуючи ентальпії інших реакцій, за допомогою яких можна представити необхідний процес. Тобто тут користуються законом Гесса або, як його ще називають, законом адитивності теплот реакцій.

Закон Гесса (1840): тепловий ефект реакції залежить тільки від природи і фізичного стану реагентів та продуктів реакції, і не залежить від шляху протікання процесу.

Користуючись законом Гесса, можна розрахувати тепловий ефект реакції шляхом складання теплових ефектів проміжних реакцій; з термохімічними рівняннями можна оперувати так само, як з алгебраїчними.

Якщо реакція відбувається в стандартних умовах (с.у.) ($P=101,3 \text{ кПа}$ і $T=298^{\circ}\text{K}$), то ΔH називають стандартною ентальпією і позначають $\Delta H^{\circ}_{p-цїї}$.

Наслідки з закону Гесса.

1. Тепловий ефект реакції в стандартних умовах ($\Delta H^{\circ}_{p-цїї}$) дорівнює сумі теплот утворення $\Delta H^{\circ}_{утв.}$ продуктів реакції за винятком суми теплот утворення реагентів з урахуванням коефіцієнтів перед формулами цих речовин у рівнянні реакції:

$$\Delta H^{\circ}_{p-цїї} = \sum_j^{продукти} n_j \cdot \Delta H^{\circ}_{утв.}(j) - \sum_i^{реагенти} n_i \cdot \Delta H^{\circ}_{утв.}(i) \quad (4.8.)$$

де $\Delta H^{\circ}_{утв.}$ – стандартна ентальпія утворення j -их компонентів (продуктів); i -их компонентів (реагентів); n_i – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції перед формулами реагентів, n_j – стехіометричні коефіцієнти перед формулами продуктів реакції.

2. Теплота утворення сполуки дорівнює теплоті розкладання її зі зворотнім знаком.

3. Теплота згоряння простої речовини дорівнює теплоті утворення його оксиду.

$$\Delta H_{зг.}(\text{C}) = \Delta H_{утв.}(\text{CO}_2) = - 393,7 \text{ кДж/моль.}$$

4. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот згоряння реагентів, що утворюють систему, і сумою теплот згоряння продуктів реакції:

$$\Delta H_{\text{р-ції}}^0 = \sum_i^{\text{реагенти}} n_i \cdot \Delta H_{\text{зг.}}^0(i) - \sum_j^{\text{продукти}} n_j \cdot \Delta H_{\text{зг.}}^0(j), \quad (4.9.)$$

де n_i – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції перед формулами реагентів, n_j - стехіометричні коефіцієнти перед формулами продуктів реакції.

В залежності від виду розглянутих фізичних або хімічних процесів розрізняють такі види ентальпії: ентальпія утворення речовини; ентальпія згоряння речовини; ентальпія розчинення; ентальпія нейтралізації; ентальпія розриву зв'язку та інші. Розглянемо деякі з них.

Стандартна ентальпія утворення $\Delta H_{\text{утв.}}^0$ - тепловий ефект реакції утворення 1 моль складної речовини з простих речовин в стандартних умовах (с.у.).

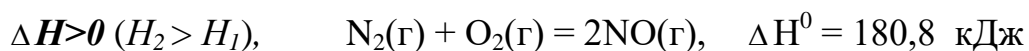
Стандартні ентальпії (теплоти утворення) відомі більш ніж для 8000 сполук. Теплота утворення простих речовин, що витікає з визначення, дорівнює нулеві, наприклад:

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{H}_2) = 0; \quad \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{C}) = 0.$$

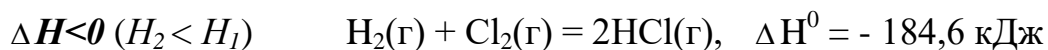
Стандартна ентальпія згоряння $\Delta H_{\text{зг.}}^0$ - тепловий ефект реакції згоряння 1 моль речовини в атмосфері кисню (до відповідних оксидів) при с.у.

Стандартна ентальпія нейтралізації $\Delta H_{\text{н.}}^0$ - теплота, що виділяється при взаємодії кислоти з гідроксидом з утворенням 1 моль H_2O при с.у.

Для **ендотермічних реакцій** ентальпія системи збільшується-



для **екзотермічних реакцій** ентальпія системи зменшується -



ЛЕКЦІЯ № 8. Ентропія. II закон термодинаміки.

Можливість протікання реакцій. Вільна енергія Гіббса.

План

1. II закон термодинаміки.
2. Ентропія та третій закон термодинаміки.
3. Розрахунки зміни ентропії для різних процесів.
4. Термодинамічні потенціали. Вільна енергія Гіббса.
5. Спрямованість протікання реакцій при різних значеннях ΔH і ΔS

II закон термодинаміки встановлює критерії, що дозволяють передбачити можливість самочинного перебігу процесу, чого не дає I-ий закон термодинаміки. З I-го закону термодинаміки витікає ствердження, що тепло може передаватися як від гарячого тіла холодному, так і навпаки, тільки б при цьому загальна кількість енергії не змінювалась.

Але ми знаємо, що *самочинна передача теплоти від холодного тіла к гарячому не можлива* (одна з формулюровок II закону термодинаміки). Самочинно не може розігрітися чайник, забираючи енергію від навколишнього середовища. Але в природі існує багато процесів, що самочинно відбуваються з часом (розповсюдження духів, старіння людини, руйнування споруди та інші)

З одного боку кожна система намагається досягти стану з мінімумом енергії. Тобто процеси в системі спрямовані на об'єднання (агрегацію) складових частинок в більш складні з виділенням енергії. З іншого боку, система намагається набути більшого хаосу, процеси відбуваються з роз'єднанням частинок системи (деагрегація). Перша тенденція росте зі зниженням, а друга - з підвищенням температури. Тут виявляється діалектичний закон єдності і боротьби протилежностей.

Перша тенденція характеризується зміною ентальпії (ΔH), а друга зміною ентропії (ΔS).

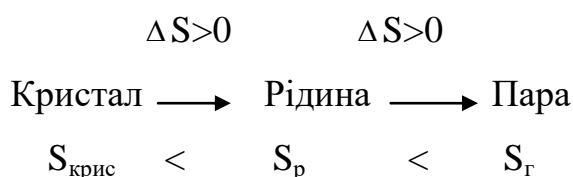
Ентропія S – це міра неупорядкованості, безладдя в системі.

II закон термодинаміки стверджує: *в ізольованій системі самочинно відбуваються процеси із зростанням ентропії, тобто для них $\Delta S > 0$.*

Зміна ентропії відбувається за рахунок передачі теплоти системі при певній температурі, тому її можна розрахувати, як кількість теплоти, поділену на температуру.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}, \quad \left[\frac{\text{Дж}}{^\circ\text{К}} \right] \quad (4.10.)$$

Ентропія відбиває рух частинок речовини. Вона зростає зі збільшенням руху частинок: при нагріванні, випаровуванні, плавленні, розширенні газу, при ослабленні або розриві зв'язків між атомами та в інших процесах. Процеси, зв'язані з упорядкованістю системи: конденсація, кристалізація, стиснення, зміцнення зв'язків, полімеризація та інші - ведуть до зменшення ентропії.



Кожна речовина характеризується своїм абсолютним значенням стандартної ентропії S^0 , тобто яке визначене в стандартних умовах для 1 моль речовини (див. табл.2). Виражають S^0 у Дж/моль·К. Абсолютне значення ентропії S^0 якоїсь системи можна розрахувати на відміну від абсолютного значення внутрішньої енергії системи, тому що для ентропії є точка відліку (точка відрахування) - *ентропія ідеального кристалу при*

абсолютному нулі дорівнює нулю (III закон термодинаміки, постулат Планка).

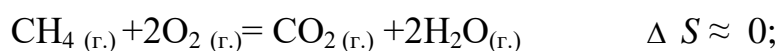
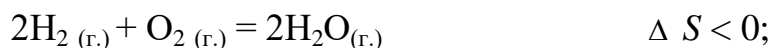
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (4.11.)$$

При $T \neq 0$ ентропія простої речовини не дорівнює 0, на відміну від ентальпії, бо при температурі, що відмінна від абсолютного нуля, мікрочастинки в кристалі постійно рухаються. З табл.2 видно, що абсолютні значення $S^0 \neq 0$ і не можуть бути негативними. Так як S - це міра безладдя, то вона повинна мати якесь значення (менше або більше в залежності від системи).

Зміна ж ентропії може бути як позитивною величиною, так і негативною.

$\Delta S = S_2 - S_1$. Якщо $S_2 > S_1$, то $\Delta S > 0$. Якщо $S_2 < S_1$, то $\Delta S < 0$.

Наприклад, при взаємодії двох молей водню і одного молю кисню утворюється два молі газоподібної води. Це означає, що з трьох молів газу утворилося два молі газу, тобто хаосу в системі стало менше, ентропія зменшилась. Якщо кількість молів газоподібних речовин не змінюється, то ентропія теж майже не змінюється як у другій реакції.



Приладу, щоб вимірював ентропію немає, але абсолютне значення та зміну цієї величини розрахувати можна. При ізобарному процесі $\Delta Q_p = \Delta H$, тому з формули (4.10.) маємо

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (4.12.)$$

Абсолютне значення ентропії при певній температурі можна розрахувати, як зміну ентропії при переході стану системи від абсолютного нуля до цієї температури.

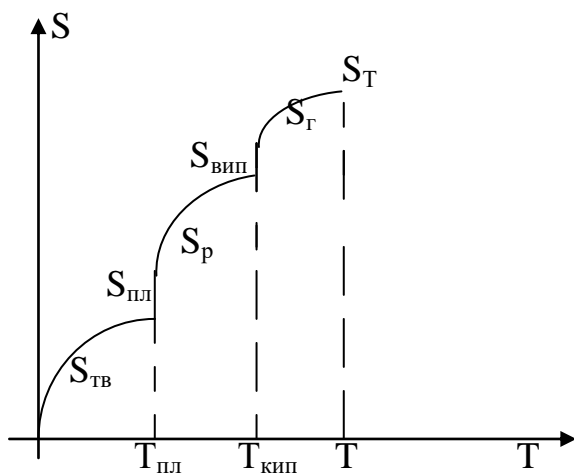


Рис.2. Зміна ентропії при переході стану системи від абсолютного нуля до температури T .

Ентропія S , так само як внутрішня енергія U і ентальпія H , є властивістю речовини, що пропорційна його кількості. S , U , H володіють адитивними властивостями, тобто при об'єднанні систем вони складаються.

Оскільки ентропія є функцією стану, та її зміна (ΔS) залежить тільки від початкового (S_1) і кінцевого (S_2) стану системи і не залежить від шляху процесу:

$$\Delta S_{p-ції}^o = \sum_j^{продукти} n_j \cdot S^o(j) - \sum_i^{реагенти} n_i \cdot S^o(i) \quad (4.13.)$$

Ентропія росте з підвищенням температури, тому можна вважати, що міра безладдя $\approx T\Delta S$.

Таким чином, рушійна сила процесу складається з двох складових: ентальпійного фактора (H) та ентропійного фактора (TS) і характеризується величиною G , що пов'язує ці два фактори.

$$G = H - TS \quad (4.14.)$$

Величина G називається *ізобарно-ізотермічним потенціалом* або *вільною енергією Гіббса* (для ізобарно-ізотермічного процесу при p , $T = \text{const}$).

Зміну енергії Гіббса ΔG можна знайти відповідно співвідношенню (9):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.15.)$$

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1)$$

Кожна сполука характеризується певним значенням *стандартної енергії Гіббса утворення* $\Delta G_{утв.}^o$. Це зміна вільної енергії при утворенні 1 моль складної речовини із простих речовин у стандартних умовах.

Виражають ΔG як і ΔH у Дж/моль. $\Delta G_{утв.}^o$ простої речовини дорівнює 0. Енергія Гіббса є функцією стану системи, тому

$$\Delta G_{p-ції}^o = \sum_j^{продукти} n_j \Delta G_{утв.}^o(j) - \sum_i^{реагенти} n_i \Delta G_{утв.}^o(i) \quad (4.16.)$$

Зміна вільної енергії Гіббса (ΔG) є важливою характеристикою для ізобарно-ізотермічного процесу, тому що її величина є мірою хімічної спорідненості речовин, показником їхньої реакційної здатності. Величина ΔG визначає напрямок реакції, іншими словами, можливість самовільного протікання прямої реакції.

Якщо $\Delta G < 0$, процес принципово здійснимо.

Якщо $\Delta G > 0$, процес самовільно проходити не може.

Чим менше ΔG , тим сильніше прагнення до протікання даного процесу і тим далі він від *стану рівноваги*, при якому

$$\Delta G = 0 \quad \text{і} \quad \Delta H = T \Delta S.$$

Таблиця 3. Спрямованість протікання реакцій при різних значеннях ΔH і ΔS

| Знак зміни функції | | | Можливість самочинного протікання реакції | Приклад |
|--------------------|------------|------------|---|---------|
| ΔH | ΔS | ΔG | | |
| | | | | |

| | | | | |
|---|---|--------|---------------------------------------|---|
| - | + | - | Дозволений при будь-якій температурі | $C_6H_6 + 7 \frac{1}{2}O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$ |
| + | - | + | Заборонений при будь-якій температурі | $N_2 + 2O_2 = 2NO_2$ |
| - | - | \pm | Дозволений при низькій температурі | $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ |
| + | + | - + | Дозволений при високих температурах | $N_2O_4 = 2NO_2$ |

Зі співвідношення $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, що самовільно можуть протікати і процеси, для яких $\Delta H > 0$ (ендотермічні). Це можливо, коли $\Delta S > 0$, але $|T\Delta S| > |\Delta H|$, і тоді $\Delta G < 0$.

З іншого боку, екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) самовільно не протікають, якщо при $\Delta S < 0$ виявиться, що $\Delta G > 0$.

Таким чином, при $\Delta G < 0$ протікає пряма реакція,

при $\Delta G > 0$ – зворотня, а

при $\Delta G = 0$ настає стан рівноваги, коли як пряма, так і зворотня реакції рівнозначно ймовірні.

Лекція № 9. Хімічна кінетика та хімічна рівновага.

План

1. Визначення середньої швидкості реакції
2. Експериментальне визначення швидкості хімічної реакції
3. Істина швидкість хімічної реакції
4. Фактори, що впливають на швидкість реакції та закон діючих мас
5. Рішення диференційного рівняння для реакції 1-го порядку
6. Залежність константи швидкості хімічної реакції від температури та енергія активації

Хімічна кінетика – це наука, що вивчає швидкість хімічних реакцій та їх механізм.

Швидкість хімічної реакції - це зміна кількості речовини, що утворюється або витрачається в ході реакції в одиницю часу в одиниці простору системи.

Для реакції в гетерогенній системі за одиницю простору беруть площу зіткнення реагуючих речовин, а в гомогенній системі – об'єм

в гетерогенній системі -
$$v = \frac{\Delta v}{\Delta \tau \cdot S} \text{ , моль/(с} \cdot \text{м}^2\text{)}, \quad (5.1)$$

а в гомогенній системі –
$$v = \frac{\Delta v}{\Delta \tau \cdot V} \text{ , моль/(с} \cdot \text{дм}^3\text{)}. \quad (5.2)$$

Розглянемо, що таке $\frac{\Delta v}{V}$.
$$\frac{\Delta v}{V} = \frac{v_2}{V} - \frac{v_1}{V} = C_2 - C_1 = \Delta C$$

Тоді для гомогенної реакції формулу (5.2) можна переписати як:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (5.3)$$

Це *середня швидкість* реакції на відріжку часу $\tau_2 - \tau_1 = \Delta \tau$.

Середня швидкість реакції - це зміна концентрації (ΔC) одного з продуктів реакції (або однієї з вихідних речовин) за певний інтервал часу.

Знак “-“ або “+” ставиться в залежності від того, зміна концентрації якого з компонентів використовується у вираженні для швидкості реакції. Так вихідні речовини витрачаються і для них $\Delta C < 0$, а продукти реакції – накопичуються, їх концентрація зростає $\Delta C > 0$. Швидкість не може бути негативною величиною і тому у формулі (5.3) стоїть знак “мінус”, якщо вимірювання ведеться за початковими речовинами, які витрачаються в ході реакції.

Чим менше інтервал часу Δt і зміна концентрації ΔC , тим ближче середня швидкість до дійсної. Коли Δt наближається до нуля, то формула (3) має вигляд похідної dC по dt .

Дійсна швидкість реакції – це перша похідна від концентрації за часом

$$v = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (5.4)$$

Наприклад, для реакції: $2 NO (г) + O_2 (г) \rightarrow 2 NO_2 (г)$

співвідношення між швидкостями, вираженими через реагенти, має вигляд:

$$\frac{1}{2} \frac{dC_{NO_2}}{dt} = - \frac{dC_{O_2}}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{dC_{NO}}{dt} \quad 5.5)$$

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин, концентрації реагентів, температури, присутності каталізаторів, а для газів - і від тиску, що зв'язано з молярною концентрацією за допомогою рівняння Клапейрона-Менделєєва: $C = pRT$.

Залежність швидкості реакції від молярної концентрації виражається **законом діючих мас**: швидкість хімічної реакції пропорційна добуткові концентрацій реагуючих речовин у деяких ступенях

В загальному вигляді $v = k \cdot C^n$ (5.6)

Тоді для взаємодії оксиду азоту (II) з киснем

$$v = k \cdot C_{O_2}^n \cdot C_{NO}^m = k \cdot C_{O_2} \cdot C_{NO}^2 \quad (5.7)$$

n, m – порядок реакції за відповідним компонентом (2-ий порядок за NO);

$(n+m)$ – сумарний порядок реакції;

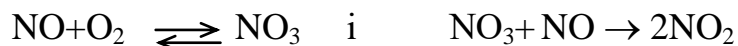
k - константа швидкості хімічної реакції.

Порядком реакції називають суму показників ступеня концентрацій вхідних у рівняння швидкості реакції.

Загальний порядок наведеної реакції дорівнює трьом ($1+2 = 3$). n, m можна визначити тільки експериментально, іноді вони співпадають з коефіцієнтами в рівнянні реакції. Зупинимось на таких простих реакціях.

| Порядок реакції | Реакція | Кінетичне рівняння |
|-----------------|--------------------------------------|---|
| I | $A = P$ | $v = k C_A$ |
| II | $2A = P$ $A+B = P$ | $v = k C_A^2$ $v = k C_A C_B$ |
| III | $3A = P$ $2A+B = P$ $A+2B = P$ | $v = k C_A^3$ $v = k C_A^2 C_B$ $v = k C_A C_B^2$ |

Далі кінетичні рівняння не мають сенсу, бо дуже мала ймовірність того, що зіткнуться разом 4,5 молекул. У більшості випадків порядок реакції не дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції, а визначається її механізмом, тобто елементарними проміжними стадіями і їхньою послідовністю. Наприклад, реакція, розглянута вище, протікає через дві елементарні стадії:



У той час як порядок характеризує реакцію в цілому, поняття **молекулярність** реакції відноситься до її окремих стадій. Вона дорівнює числу молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічного перетворення. У більшості реакцій молекулярність дорівнює двом, тому що ймовірність одночасного зіткнення трьох, а тим більше чотирьох молекул дуже мала.

Константа швидкості хімічної реакції - швидкість реакції при концентраціях речовин, рівних 1 моль/дм³.

Константа k залежить від температури, від природи реагуючих речовин, але не залежить від їх концентрації.

Для реакції взаємодії в газовій фазі, що описується стехіометричним рівнянням:



можна записати два кінетичних рівняння:

$$\mathcal{J} = k_c C_A^a C_B^b \quad \text{і} \quad \mathcal{J} = k_p P_A^a P_B^b, \quad (5.8)$$

якщо порядок реакції дорівнює $(a + b)$.

При цьому рівняння показують залежності швидкості: пряму від концентрації або тиску й опосередковану через константу швидкості - від природи реагуючих речовин, температури і каталізатора (якщо він є), відповідно до рівняння Арреніуса:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (5.9)$$

де k - константа швидкості; A - предекспоненціальний множник; E_a - енергія активації, R - універсальна газова стала.

Для того, щоб відбувалася взаємодія між молекулами, вони повинні зіткнутися. В результаті зіткнення утворюється **активованій перехідній комплекс** з максимальною потенційною енергією. Наприклад



Але не всі зіткнення є ефективними, що призводять до утворення продуктів. Ефективними будуть тільки ті зіткнення, коли молекули мають достатню енергію для подолання енергетичного бар'єру. Частотний фактор A в рівнянні Арреніуса – кількість зіткнень молекул, якраз і показує вірогідність (частоту) того, що система з енергією активації E_a перетвориться на продукти, а не повернеться в вихідний стан. **Енергія активації** – надлишкова енергія, у порівнянні із середньою, котрою повинна володіти вихідна молекула, щоб перетвориться в продукт реакції.

Більш проста залежність швидкості реакції від температури впливає з емпіричного правила Вант-Гоффа:

при підвищенні температури на кожні 10 °C швидкість більшості реакцій збільшується в 2-4 рази:

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta C_2}{\Delta C_1} = \frac{\Delta v_2}{\Delta v_1} = \frac{\Delta \tau_1}{\Delta \tau_2} = \gamma^{(t_2 - t_1)/10} \quad (5.10)$$

де γ - температурний коефіцієнт швидкості.

Наявність у рівнянні Арреніуса енергії активації дозволяє регулювати швидкість реакції за допомогою каталізаторів.

Каталізатори - це речовини, що змінюють швидкість реакції в результаті участі в проміжній хімічній взаємодії з компонентами реакції, але, що відновлюють після кожного циклу проміжної взаємодії свій хімічний склад. При гомогенному каталізі взаємодіючі речовини і каталізатор складають однофазну систему, а при гетерогенному - двохфазну, причому проміжне з'єднання утворюється на поверхні розділу фаз. Наприклад:



Питання хімічної рівноваги варто розглядати виходячи з того, що всі хімічні реакції поділяються на оборотні і практично необоротні. Більшість хімічних реакцій оборотні, тобто вони протікають одночасно в двох протилежних напрямках і характеризуються швидкостями як прямої, так і зворотної реакцій. Коли швидкості цих реакцій стають рівними, настає стан хімічної рівноваги, при якому концентрації речовин залишаються незмінними і називаються рівноважними.

У момент настання **рівноваги** пряма і зворотна реакції не припиняються, а продовжують протікати з рівними швидкостями, тобто рівновага є динамічною. Для реакції, описуваної в загальному виді:



$$v_+ = k_+ C_A^a \cdot C_B^b; \quad (5.11)$$

$$v_- = k_- \cdot C_C^c \cdot C_D^d \quad (5.12)$$

у стані рівноваги виконується співвідношення: $v_+ = v_-$ і

$$k_+ [A]^a [B]^b = k_- [C]^c [D]^d \quad (5.13)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b} \quad \text{або} \quad K_P = \frac{P_D^d \cdot P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (5.14)$$

(якщо А, В, С, D газу)

де k_+ і k_- - константи швидкості прямої і зворотної реакцій;

K - константа рівноваги, C - молярні концентрації речовин,
 $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – рівноважні молярні концентрації речовин.

Константа рівноваги показує, у скільки разів константа швидкості прямої реакції більше швидкості зворотної реакції і є мірою протікання процесу. Математичне вираження константи рівноваги являє собою інше формулювання **закону дії мас**.

Константа рівноваги не залежить від концентрації, парціальних тисків для реакцій у газовій фазі і каталізатора, але залежить від природи реагуючих речовин і температури. Використання каталізаторів не змінює константу рівноваги, а лише скорочує час, необхідний для досягнення стану рівноваги.

З позицій термодинаміки стан рівноваги настає за умови рівності нулеві енергії Гіббса $\Delta G=0$. Виходячи з *рівняння ізотерми*:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (5.15)$$

константа рівноваги дорівнює: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ і $K = e^{\Delta G^\circ / RT}$ (5.16)

Якщо $\Delta G^\circ < 0$, то $K > 1$ і реакція досить повно протікає в прямому напрямку, поки не установиться стан рівноваги,
а при $\Delta G^\circ > 0$ $K < 1$ – у зворотному напрямку.

Вплив температури і природи реагуючих речовин можна простежити, скориставшись рівнянням Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.17)$$

Вплив температури очевидний, а від природи реагуючих речовин залежить ентальпія (H). Стан хімічної рівноваги зберігається доти, поки зовнішні умови залишаються незмінними.

При зміні зовнішніх умов (концентрація, тиск, температура) система виходить зі стану рівноваги в тому випадку, якщо швидкості прямої і зворотної реакцій під зовнішнім впливом змінюються в неоднаковому ступені. Рівновага зміщується у бік тієї реакції, швидкість якої в нерівноважних умовах буде більше.

Вплив зовнішніх факторів на рівноважну систему визначається принципом Ле-Шательє:

якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, діють якісь зовнішні фактори, то рівновага зміститься в такому напрямку, при якому ця дія буде послаблятися.

Дійсно, при введенні в систему одного з реагентів рівновага зміщується у бік його витрати, при підвищенні тиску - у бік меншого числа моль газів (де тиск менший у системі), при підвищенні температури - у бік ендотермічної реакції.

У випадку гетерогенних систем у вираження швидкості і константи рівноваги входять параметри газів і речовин у розчинах і не входять параметри твердих речовин.

ЛЕКЦІЯ № 10. Розчини. Способи вираження концентрацій

Серед величезного різноманіття речовин, з якими ми маємо справу в повсякденному житті, край рідко зустрічаються індивідуальні речовини, значно частіше приходиться мати справу з різними по складу сумішами. Тому знання основних понять і положень цієї теми дуже важливі при рішенні практичних задач.

Розчином називається гомогенна система, що складається з двох або більше компонентів. Усякий істинний розчин включає розчинену речовину і розчинник, що рівномірно розподілені між собою у виді молекул або іонів з розміром часток $10^{-7} - 10^{-8}$ м. Зверніть увагу на те, що розподіл компонентів

розчину на розчинену речовину і розчинник умовно. Звичайно розчинником вважають той компонент, що у чистому вигляді знаходиться в тому агрегатному стані, що і розчин. Якщо ж агрегатні стани компонентів однакові, то розчинником вважається той компонент, що знаходиться в більшій кількості. В залежності від агрегатного стану розчини поділяються на газоподібні, рідкі і тверді, причому такий розподіл не залежить від агрегатного стану всіх компонентів розчину, а визначається агрегатним станом розчинника.

Наприклад, розчини газу в рідині і твердої речовини в рідині відносяться до рідких розчинів.

Дуже важлива залежність кількісного співвідношення між розчиненою речовиною і розчинником, що визначається концентрацією розчину. Розчини з великою концентрацією розчиненої речовини називаються концентрованими, а з малої – розведеними.

Коли розчин знаходиться в динамічній рівновазі з одним із компонентів розчину, він називається насиченим, а його концентрація відповідає розчинності цього компоненту.

Найчастіше під розчинністю мають на увазі масу розчиненої речовини в 100 г розчинника в насиченому розчині. Рідше розчинність виражають масовою часткою розчиненої речовини в розчині або молярною концентрацією.

Розчинення більшості твердих тіл супроводжується поглинанням теплоти (енергія, витрачена на руйнування кристалічних ґраток, більша за значенням, ніж виділяється при утворенні сольватів), тому при підвищенні температури розчинність зростає.

Об'єм системи при розчиненні твердих речовин змінюється незначно, тому розчинність практично не залежить від тиску.

Підвищення температури збільшує взаємну розчинність у системі рідина-рідина, а тиск помітно на неї не впливає.

Розчинення газів у воді – екзотермічний процес, тому підвищення температури знижує розчинність газу. При розчиненні газу в рідині об'єм системи зменшується, отже, підвищення тиску збільшує розчинність газу.

Оскільки насиченими розчинами користуються рідко, характеризувати концентрацію розчину величиною розчинності незручно. У зв'язку з цим для кількісної характеристики розчинів застосовують інші способи вираження концентрації:

1. **Частка – молярна, масова або об'ємна** (повторіть матеріал, представлений у главі 1).

2. **Моляльність (моляльна концентрація)** – число молів розчиненої речовини в 1000г розчинника.

$$C_m = \frac{n(X)}{m_{p-ка}} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m_{p-ка}} \text{ (моль/кг)}, \quad (6.1)$$

де $m(X)$, $m_{p-ка}$ – маси розчиненої речовини X і розчинника в г.

3. **Молярність (молярна концентрація)** – число молів розчиненої речовини в 1 л розчину:

$$C_M(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ну}} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot V_{p-ну}} \text{ (моль/л)}, \quad (6.2)$$

де $V_{p-ну}$ – об'єм розчину в мл.

4. **Нормальність** або **молярна концентрація еквіваленту** речовини – число молей еквівалентів розчиненої речовини в 1л розчину:

$$C(1/zX) = \frac{n(1/zX)}{V_{p-ну}} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(1/zX) \cdot V_{p-ну}} \text{ (моль/л)}, \quad (6.3.)$$

де $M(1/zX)$ - молярна маса еквівалента розчиненої речовини.

Для розчинів виконується співвідношення

$$C(1/zA) \cdot V(A) = C(1/zB) \cdot V(B) = n(1/zA) = n(1/zB) = \dots \quad (6.4.)$$

При виконанні експериментальних робіт часто приходиться розраховувати концентрацію розчину, що утвориться при розведенні, концентруванні або змішуванні двох розчинів. У цьому випадку зручно використовувати правило хреста:

$$\begin{array}{ccc}
 C_1 & \diagdown & (C_3 - C_2) \\
 & C_3 & \\
 C_2 & \diagup & (C_1 - C_3)
 \end{array}$$

де C_1 и C_2 – концентрації вихідних розчинів, C_3 - концентрація кінцевого, і $C_1 > C_3$, а $C_3 > C_2$. (6.5.)

Для масових способів вираження концентрації знаходимо:

$$\frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{m_1}{m_2}, \quad \text{для об'ємних -} \quad \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{V_1}{V_2}. \quad (6.6.)$$

У випадку розведення розчину розчинником - C_2 приймається рівним нулеві, а при концентруванні розчиненою речовиною C_1 – дорівнює 100 (для масових концентрацій).

При рішенні конкретних задач дуже часто приходиться переводити одні концентрації в інші. Для такого перекладу можна скористатися комбінуванням загальних формул, що найчастіше викликає ускладнення через застосування в них різних одиниць маси, об'єму та інших. Тому можна скористатися наступним прийомом, наприклад, при перекладі мас. % у молярність.

По визначенню, масовий відсоток – це маса розчиненої речовини в 100 г розчину:

| Розчин | Розчинена речовина | Розчинник |
|---------|----------------------|--------------------|
| 100 (г) | $m_1 = \omega_2$ (г) | (100- ω) г |

По визначенню, молярна концентрація – це число молей розчиненої речовини в 1л розчину:

| Розчин | Розчинена речовина | Розчинник |
|-----------|--------------------|-----------|
| 1000 (мл) | $n = C_M$ (моль) | -- |

Для того, щоб одержати формулу перерахування, необхідно перейти до однакових одиниць виміру величин. Маса розчину дорівнює $1000 \cdot \rho$ (г), ρ - густина розчину – відношення маси розчину до його об'єму, а маса розчиненої речовини дорівнює $C_M \cdot M$ (г). Після цього можна записати:

| Розчин | Розчинена речовина | Розчинник |
|-----------------------|--------------------|---------------------|
| 100 (г) | ω (г) | (100- ω), м |
| $1000 \cdot \rho$ (г) | $C_M \cdot M$ (г) | - |

Складається рівняння: $100 \cdot C_M \cdot M = 1000 \cdot \rho \cdot \omega$,

звідки
$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M} . \quad (6.7.)$$

При перерахуваннях, зв'язаних з молярністю, заповнюється стовпчик для розчинника.

Задача . Обчисліть молярність, моляльність, нормальність і мольну частку 40%-го розчину сірчаної кислоти (густина $1,31 \text{ г/см}^3$).

Рішення . Для рішення задачі використовуємо формули перерахування концентрацій (6.2), (6.3), (6.1):

$$C(H_2SO_4) = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M} = \frac{10 \cdot 1,31 \cdot 40}{98} = 5,35 (\text{моль/л});$$

$$C(1/zH_2SO_4) = C(H_2SO_4) \cdot z = 5,35 \cdot 2 = 10,7 (\text{моль/л});$$

$$C_m(H_2SO_4) = \frac{1000 \cdot \omega}{(100 - \omega)M} = \frac{1000 \cdot 40}{(100 - 40)98} = 6,80 (\text{моль/кг});$$

$$X(H_2SO_4) = \frac{C_m}{C_m + \frac{1000}{M(H_2O)}} = \frac{6,80}{6,80 + \frac{1000}{18}} = 0,11.$$

Задача 2. Скільки грамів Na_2CO_3 необхідно для взаємодії з 100 мл 4 н розчину HCl ?

Рішення. Відповідно до закону еквівалентів, використовуючи формулу (6.13):

$$\frac{m(Na_2CO_3)}{M(1/zNa_2CO_3)} = \frac{m(HCl)}{M(HCl)} = V(HCl) \cdot C(1/zHCl)$$

$$m(Na_2CO_3) = V(HCl) \cdot C(1/zHCl) \cdot M(1/zNa_2CO_3)$$

$$M(1/zNa_2CO_3) = \frac{M(Na_2CO_3)}{2} = 53 (\text{г/моль});$$

$$m(Na_2CO_3) = 0,1 \cdot 4 \cdot 53 = 21,2 (\text{г}).$$

ЛЕКЦІЯ № 11. Колігативні властивості розчинів неелектролітів та електролітів.

При вивченні цієї теми зверніть особливу увагу на визначення колігативності, на закони Рауля, на способи вираження концентрації розчинів, а також на різницю у властивостях розчинів електролітів та неелектролітів.

Колігативні властивості розчинів це властивості, що не залежать від природи розчиненої речовини, але залежать від концентрації розчину. До них відносяться: зниження тиску пари розчинника над розчином; зниження температури кристалізації (замерзання) розчину; підвищення температури кипіння розчину; осмотичний тиск.

I закон Рауля: відносне зниження тиску пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини:

$$\frac{\Delta P}{P_A^o} = \frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = X_B = \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B},$$

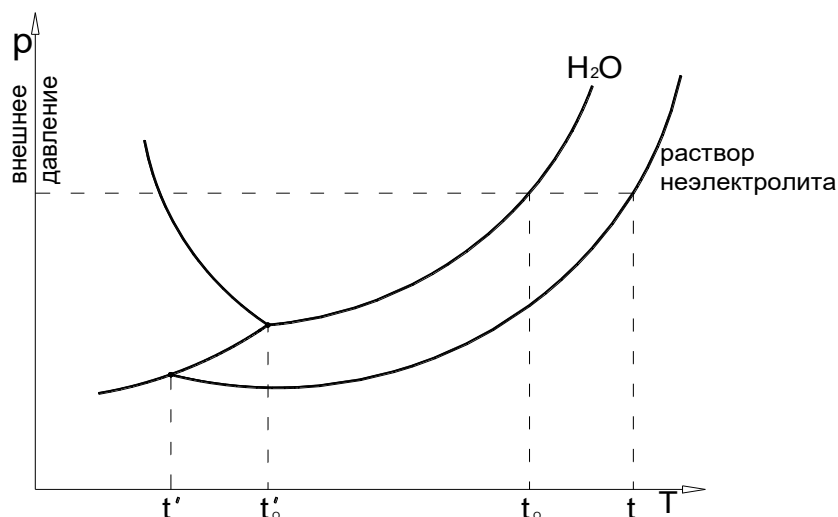
де P_A^o - тиск пари над чистим розчинником А; P_A - тиск пари А над розчином; X_B - мольна частка розчиненої речовини В; ν_A і ν_B - число моль розчинника і розчиненої речовини відповідно.

II закон Рауля: зниження температури кристалізації і підвищення температури кипіння пропорційно моляльній концентрації розчину:

$$\Delta t = K \cdot C_m = \frac{K \cdot \nu_B \cdot 1000}{m_A} = \frac{K \cdot m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_A},$$

де Δt - зниження температури кристалізації або підвищення температури кипіння; C_m - молярна концентрація розчину; m_A і m_B - маси розчинника і розчиненої речовини відповідно; K - константа:

у випадку кристалізації K_K (криоскопічна), у випадку кипіння K_E (ебуліоскопічна). Якщо розчинником виступає вода, то $K_K=1,86$, а $K_E=0,52$. Другий закон Рауля можна проілюструвати на діаграмі:



t'_0, t_0 - температура кристалізації і кипіння розчинника; t', t - температура кристалізації і кипіння розчину.

Осмотичний тиск - додатковий тиск, що виникає в результаті проникнення розчинника через напівпроникну перегородку (діафрагму).

Кількісно це явище описав Вант-Гофф:

$$P_{oc} = C_M \cdot R \cdot T = \frac{\nu_B}{V} RT = \frac{m_B \cdot RT}{M_B \cdot V},$$

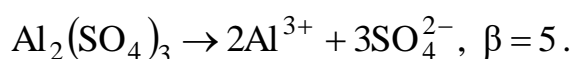
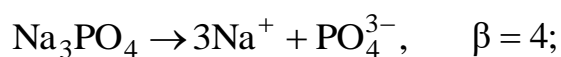
де P_{oc} - осмотичний тиск; C_M - молярна концентрація; R - універсальна газова постійна; T - абсолютна температура в K° ($T = t^\circ C + 273$); V - об'єм розчину.

Приведені вище формули описують колігативні властивості розчинів неелектролітів (речовин, молекули яких не диссоціюють у розчині). У випадку розчинів електролітів, варто враховувати збільшення числа часток у розчині, у результаті дисоціації молекул електроліту на іони. Для цього використовують ізотонічний коефіцієнт:

$$i = \alpha(\beta - 1) + 1,$$

де α - ступінь дисоціації електроліту ($0 \leq \alpha \leq 1$);

β - кількість іонів, на які дисоціює електроліт:



З урахуванням ізотонічного коефіцієнту формули для розрахунку зміни тиску розчинника, температури кипіння та замерзання, осмотичного тиску для розчинів електролітів будуть мати такий вигляд:

$$\frac{P^o - P}{P^o} = \frac{i v_B}{i v_B + v_A}; \quad \Delta t = i \cdot K \cdot C_M = \frac{i \cdot K \cdot m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_A}; \quad P_{oc} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T.$$

Лекція № 12. Розчини електролітів.

План.

1. Теорія електролітичної дисоціації.
2. Сильні та слабкі електроліти.
3. Ступінь дисоціації та K_d
4. Водневий показник.
5. Гідроліз солей.
6. Добуток розчинності.

Речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм, називаються *електролітами*.

Речовини, розчини і розплави яких не проводять електричний струм, називаються *неелектролітами*.

До електролітів відносяться кислоти, основи і солі, до неелектролітів - більшість органічних сполук, наприклад спирти, ефіри, цукор і т.д. При внесенні електроліту в який-небудь розчинник відбувається розклад його на позитивно і негативно заряджені частки (катіони й аніони).

Такий розклад молекул електролітів на іони під дією полярного розчинника називається *електролітичною дисоціацією*.

В результаті дисоціації утворюються не окремі іони, а з'єднання іонів з молекулами розчинника – *сольватовані іони* або *гідратовані іони* (у випадку коли полярним розчинником виступає вода). Процес утворення зв'язків між іонами електроліту та молекулами розчинника називається відповідно *сольватацією* (або *гідратацією*). Але при написанні рівнянь дисоціації для зручності пишуть формули тільки іонів, а не їх сольватів.

Розрізняють сильні і слабкі електроліти.

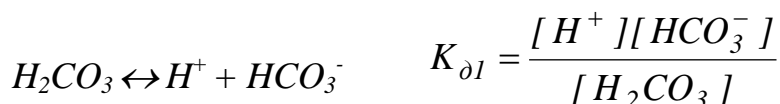
Сильні електроліти при розчиненні у воді практично цілком дисоціюють на іони. До них відносять майже всі солі; багато неорганічних

кислот, наприклад, HCl, HJ, HBr, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄ та ін.; гідроксиди лужних і лужноземельних металів.

*Слабкими електролітами є більшість органічних кислот; багато неорганічних кислот (наприклад, H₂CO₃, H₂S, H₂SO₃, H₂SiO₃, HNO₂, HClO, HCN); гідроксид амонію NH₄OH; гідроксиди всіх металів, крім лужних та лужноземельних. Слабкі електроліти дисоціюють частково. Силу електролітів характеризують **ступенем дисоціації α** - відношенням молярної концентрації молекул, що дисоціювали, до вихідної концентрації внесених у розчин молекул. Вважають, що при α > 30% електроліт - сильний, при α = 30% - середній, а при α < 30% - слабкий. Ступінь дисоціації залежить від концентрації і при нескінченному розведенні α прагне до 100%, тому цей показник не дуже зручний для характеристики сили електроліту.*

На відміну від ступеня дисоціації **константа електролітичної дисоціації** не залежить від концентрації і більш зручна для характеристики сили електроліту. Вона являє собою константу рівноваги, що описує процес дисоціації.

Наприклад:



Співвідношення між константою і ступенем дисоціації для бінарного слабого електроліту описується **законом розведення Оствальда**:

$$K_{\partial} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Якщо α < 0,1, то можна вважати, що 1-α ≈ 1, тоді **K_∂ = Cα²**.

Для поліарних електролітів процес дисоціації здійснюється за ступеннями, причому кожен ступінь описується своєю константою. У цьому випадку $K_1 > K_2 > K_3$ і т.д., а загальна константа $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$.

Введення в розчин однойменних іонів, відповідно до принципу Ле-Шательє знижує α .

Іонний добуток води.

Вода, що є слабким електролітом, рівноважно дисоціює на протони і гідроксильні групи. Ця рівновага описується іонним добутком води:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

У чистій воді: $[H^+] = [OH^-] = K_w^{1/2} = 10^{-7}$ моль/л,

у кислому середовищі: $[H^+] > 10^{-7}$ ($[OH^-] < 10^{-7}$),

а в лужному: $[H^+] < 10^{-7}$ ($[OH^-] > 10^{-7}$).

Такими маленькими числами незручно користуватися, тому для характеристики кислотності середовища найчастіше використовують логарифм концентрації іонів водню зі зворотним знаком:

$$pH = -\lg[H^+] \text{ або } pOH = -\lg[OH^-]$$

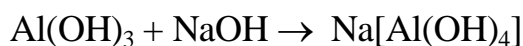
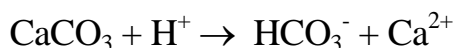
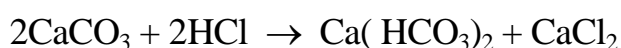
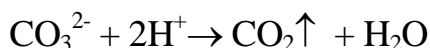
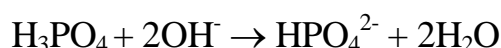
Користуючись значенням K_w нескладно показати, що:

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = 14, \text{ а } pH + pOH = 14.$$

Тоді в кислому середовищі $pH < 7$, а в лужному $pH > 7$. Вважаючи, що вода відноситься до дуже слабких електролітів, внесок її дисоціації в значення pH розчинів найчастіше можна не враховувати.

Реакції в розчинах електролітів відбуваються між іонами, з яких складаються ці електроліти. Згідно теорії електролітичної дисоціації, можна затверджувати, що рівновага в реакціях зміщується в тому напрямку, при якому відбувається найбільш повне зв'язування в молекули.

Визначаючи напрямок обмінної реакції між електролітами в розчині, необхідно враховувати можливість утворення: а) малорозчинної сполуки, б) малодисоційованої сполуки; в) газоподібного продукту; г) комплексної сполуки. Тому при написанні молекулярно-іонних рівнянь реакції малорозчинні (осади), малодисоційовані і газоподібні продукти варто записувати у виді молекул; у виді іонів записуються тільки молекули сильних електролітів.



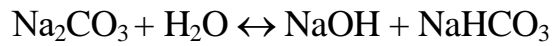
Окремим випадком обмінної реакції в розчині є **гідроліз**.

Гідроліз солей, або їхня обмінна взаємодія з водою, відбувається тільки в тому випадку, якщо іони солі здатні утворювати з іонами води малодисоційовані сполуки.

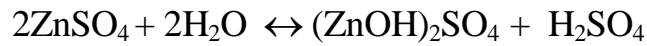
Це можливо лише тоді, коли або катіон, або аніон солі є іоном слабкої основи або кислоти.

Наприклад:

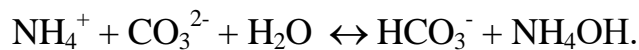
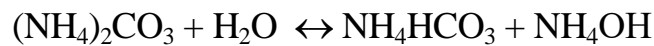
а) сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою – гідроліз відбувається за аніоном і середовище розчину цієї солі буде лужним:



б) сіль утворена слабкою основою і сильною кислотою – гідроліз йде за катіоном і середовище розчину цієї солі буде кислим:

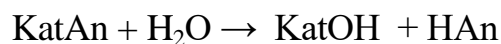


в) сіль утворена слабкою основою і слабкою кислотою – гідроліз відбувається за катіоном і за аніоном і середовище близько до нейтрального:



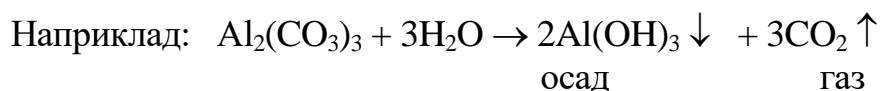
Враховуючи, що константа дисоціації іона HCO_3^- менше, ніж NH_4OH , у розчині створюється слаболужне середовище.

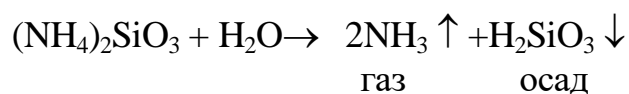
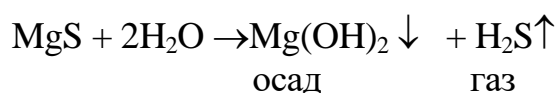
Варто враховувати, що майже завжди при гідролізі самим слабким електролітом є вода, тому рівновага зміщена вліво. Значно рідше рівновага трохи зміщена вправо і зовсім рідко солі гідролізуються цілком. Останній випадок можливий, якщо кислота і основа, що утворюються під час гідролізу, не вступають в реакцію нейтралізації:



і утворюють:

| | |
|------|------|
| осад | газ |
| осад | осад |
| газ | осад |
| газ | газ |





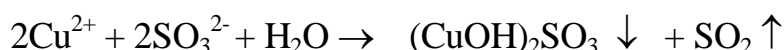
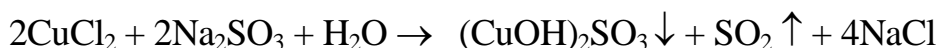
Нерозчинні основи – усі, крім лугів (гідроксиди Na, K, Ca, Sr, Ba) і крім NH_4OH

Нерозчинні кислоти – H_2SiO_3 , H_2WO_4 , H_2MoO_4 , H_3VO_4 .

Летучі кислоти H_2S , HCN , $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{CO}_2)$, $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{SO}_2)$.

Летуча основа NH_4OH (NH_3).

Спільний гідроліз – гідроліз у розчині двох або декількох солей:



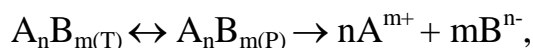
Оскільки гідроліз - процес рівноважний, він може бути описаний константою K_r , і ступенем гідролізу h .

$$\text{Константа} \quad K_r = K_w / K_d,$$

де K_d - константа дисоціації слабкого електроліту, що утворився в результаті гідролізу.

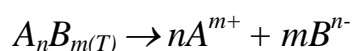
Добуток розчинності (ДР) - величина, що дорівнює добутковій молярних концентрацій іонів малорозчинного електроліту в насиченому розчин в степенях, що дорівнюють кількості цих іонів.

Ця величина є константою рівноваги в гетерогенній системі:



якщо ступінь дисоціації частини електроліту, що розчинився, 100%.

Від добутку розчинності легко перейти до розчинності S , вираженої в одиницях молярності:



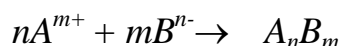
$$DP = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m = (n \cdot S)^n (m \cdot S)^m = n^n m^m S^{n+m};$$

$$S = \sqrt[n+m]{(DP / n^n m^m)} \text{ моль/л}$$

Якщо в розчині присутні іони, однойменні з іонами малорозчинного електроліту, розчинність електроліту, відповідно до принципу Ле-Шательє, знижується.

Це явище використовується при одержанні важко розчинних сполук, синтез яких звичайно проводять у надлишку одного з вихідних компонентів.

Користуючись величинами ДР, можна пояснити утворення і розчинення осадів. Осад випадає, коли добуток молярних концентрацій іонів у розчині (у ступенях, узятих з вираження для ДР) перевищує ДР, і розчинення осаду настає, коли такий добуток менше ДР. Для утворення малорозчинної сполуки $A_n B_m$:



(не випадає) $DP < C^n(A^{m+}) \cdot C^m(B^{n-}) > DP$ (осад випадає)

Лекція № 13. Окисно-відновні реакції

Перед вивченням цієї теми варто повторити такі поняття, як ступінь окислення, іон, дисоціація, напрямок обмінних реакцій, електрон, еквівалент.

Окисно-відновні реакції (ОВР) - це реакції, що йдуть зі зміною ступеня окислення елементів у сполуках.

Окислення – віддача електронів. **Відновлення** – приєднання електронів.

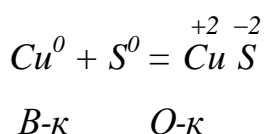
Процеси окислення та відновлення завжди відбуваються одночасно, тобто коли є елемент, який окислюється, то обов'язково є і елемент, який відновлюється.

Не може один процес існувати без іншого; нічого в світі не зникає без сліду, і коли електрони звідкись відриваються, то десь вони повинні і приєднатися.

Слід згадати, що таке ступінь окислення.

Ступінь окислення елементу – це формальний заряд на атомі цього елементу в сполуці, що дорівнює кількості зміщених до нього електронів від інших атомів (негативний заряд) або зміщених від нього електронів (позитивний заряд).

Наприклад, при утворенні сульфіді міді зв'язки між сіркою та міддю виникають за рахунок двох валентних електронів атому Купруму, які відтягує на себе більш електронегативний атом Сульфуру. В атомі S шість електронів на останньому енергетичному рівні і для його завершення не вистачає двох електронів, тому Сульфур легко приєднує до себе ці електрони. Навпаки, атом Cu легко віддає два валентних електрони.

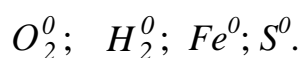


Частинки, у яких елемент віддає електрони і при цьому підвищує ступінь окислення, називаються **відновниками**, а частинки, у яких елемент приєднує електрони і знижує ступінь окислення - **окисниками**.

Так мідь виступає у ролі **відновника**, вона підвищує ступінь окислення від 0 до +2, тобто сама окислюється. Окислюється мідь за допомогою сірки, то сірка виступає **окисником**, сама ж вона при цьому відновлюється, приєднує електрони.

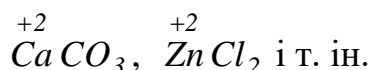
Правила визначення ступенів окислення:

1. Ступінь окислення елементу в простій речовині дорівнює нулю (оскільки проста речовина складається з однакових атомів, то ніякий з них не відтягує на себе електрони, на атомах не виникає надлишок зарядів).



2. Елементи лужних металів (елементи I групи головної підгрупи) в сполуках завжди мають ступінь окислення (+1). KCl , Na_3PO_4 і т.ін.

3. Елементи лужноземельних металів (елементи II групи головної підгрупи, а також Zn і Cd) в сполуках завжди мають ступінь окислення (+2).

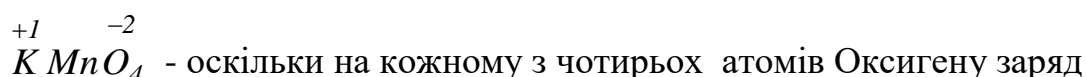


4. Ступінь окислення Оксигену в сполуках завжди (-2), крім пероксидів (наприклад $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{K}_2\text{O}_2^{-1}$) і фториду Оксигену OF_2 (+2).

5. Ступінь окислення Гідрогену в сполуках завжди (+1), крім гідридів металів (NaN^{-1} , CaH_2^{-1}).

6. Алгебраїчна сума ступенів окислення усіх атомів молекули дорівнює нулю. Наприклад, сума усіх зарядів в молекулі карбонату кальцію ${}^{+2}\text{Ca} {}^{+4}\text{C} {}^{-2}\text{O}_3$ дорівнює: $+2 +4 + (-2) \cdot 3 = 0$.

Щоб визначити ступені окислення елементів, наприклад, в перманганаті калію, в аміаку, сульфаті магнію, біхроматі калію необхідно поставити спочатку постійні ступені окислення, а для елементів, які змінюють її, розрахувати, пам'ятаючи, що в цілому молекула електронейтральна:



(-2), то усього -8 на кисні. Калій має заряд (+1). Для компенсації негативних зарядів не вистачає сім позитивних зарядів, тому на



${}^{-3}\text{N} {}^{+1}\text{H}_3$ - Гідроген має ступінь окислення (+1). Оскільки атомів Гідрогену три, то сумарний позитивний заряд +3, який необхідно компенсувати зарядом -3 атому Нітрогену.

${}^{+2}\text{Mg} {}^{+x}\text{S} {}^{-2}\text{O}_4$ Аналогічно можна розрахувати ступінь окислення Сульфуру

$$+2 +x -2 \cdot 4 = 0 \text{ тоді } x = +6. {}^{+2}\text{Mg} {}^{+6}\text{S} {}^{-2}\text{O}_4$$

$K_2^{+1} Cr_2^{+x} O_7^{-2}$ Для розрахунку ступеня окислення Хрому складаємо рівняння:

$$(+1) \cdot 2 + x \cdot 2 - 2 \cdot 7 = 0, \quad x = +6. \quad K_2^{+1} Cr_2^{+6} O_7^{-2}$$

Якщо в ОВР елементи, що змінюють ступінь окислення, входять до складу різних молекул, то така реакція називається **міжмолекулярною**;

якщо ж вони входять до складу однієї молекули, то – **внутрішньомолекулярною**,

якщо в ОВР один і той же елемент, що входить до складу однієї молекули, і підвищує і знижує ступінь окислення, то реакція називається **диспропорціюванням**.

Слід враховувати, що окремо процеси окислення та відновлення, як і ОВР в цілому, підкоряються правилу матеріального балансу (кількість атомів одного сорту в правій і лівій частинах рівняння повинна бути однаковою) і правилу балансу зарядів (сумарний заряд у лівій і правій частинах однаковий).

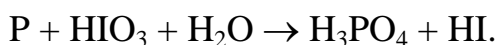
Баланс зарядів коректується числом електронів, що віддаються або приймаються, причому в сумарному рівнянні ці числа повинні бути однаковими.

Існує два методи складання ОВР:

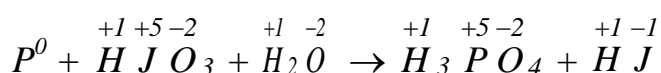
- *метод електронного балансу*;
- *метод іонно-електронного балансу (метод напівреакцій)*.

Другий метод має деякі переваги перед першим. По-перше, він дозволяє визначити побічні продукти реакції, по-друге, показує хімізм процесу (тут записуються саме ті частинки, які дійсно приймають участь у реакції, на відміну від окремих елементів при запису першого методу). Але перший метод простіший і часто дозволяє скласти ОВР.

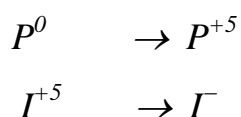
Наприклад, необхідно методом електронного балансу підібрати коефіцієнти в рівнянні, вказати, яка речовина є окисником, яка – відновником; процес окислення та відновлення для реакції:



Спочатку треба визначити ступені окислення усіх елементів і знайти елементи, які змінюють її.

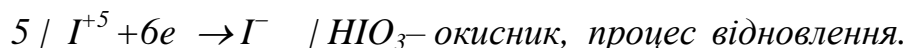
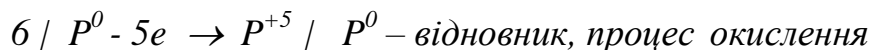


Бачимо, що Фосфор та Йод змінили ступінь окислення в результаті реакції, виписуємо ці елементи:

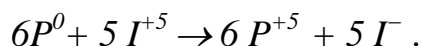


Правило матеріального балансу тут виконується. Тепер необхідно, щоб заряди у лівій частині кожного вираження дорівнювали зарядам у їх правій частині.

Щоб з нуля отримати +5 необхідно відняти 5 електронів (на кожному заряд (-1), тобто $-(-5)$ маємо $0-(-5) = +5$. Навпаки, щоб з +5 отримати -1 необхідно додавати негативні частинки, спочатку п'ять, щоб компенсувати позитивний заряд, а потім ще один, всього шість електронів. Можна скласти таке рівняння: $+5+x = -1$, $x = -6$. Допишемо ці електрони. Тепер треба скористатися правилом, яке говорить, що *кількість відданих електронів повинна дорівнювати кількості приєднаних електронів*, тобто електрони в процесі окислення треба зрівняти з тими, що беруть участь в процесі відновлення. Для цього знаходимо найменше кратне (30) і до кожного рівняння знаходимо множники. Перше рівняння помножаємо на 6, а друге на 5, тоді відданих і приєднаних електронів буде однаково 30.



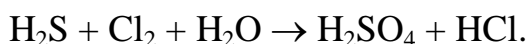
Тепер треба помножити усі члени першого рівняння на 6, а другого – на 5 і скласти їх між собою. При цьому електрони скорочуються і ми отримаємо:



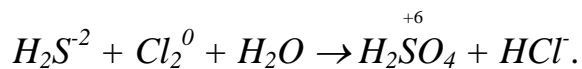
Тепер в загальне рівняння коефіцієнт 6 можна поставити перед Фосфором в обох частинах рівняння, коефіцієнт 5 – перед Йодом. Тоді рівняння буде мати вигляд:



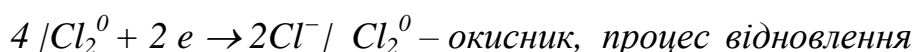
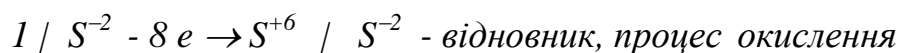
Розглянемо наступне рівняння за наведеною схемою



Спочатку необхідно визначити елементи, що змінюють ступені окислення в рівнянні:

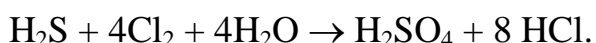


Випишемо ці елементи і розрахуємо кількість електронів, за допомогою яких відбувається зміна ступенів окислення:



Зверніть увагу на те, що треба при написанні процесів окислення і відновлення враховувати кількість атомів елемента, що змінює ступінь окислення. До складу молекули хлору надходить два атома, то випишуємо Cl_2 і для складання матеріального балансу необхідно поставити 2 перед Cl_2 в правій частині рівняння.

Після того, як будуть знайдені коефіцієнти для процесів окислення і відновлення, їх можна перенести у загальне молекулярне рівняння:



При складанні ОВР *методом електронно-іонного балансу* необхідно виконати такі операції:

1. Встановити в реакції окисник, відновник і середовище.
2. Записати вихідні іони або молекули для процесів окислення і відновлення і ті, що утворюються в результаті реакції, з урахуванням того, що у вигляді іонів записуються тільки сильні електроліти, які дисоціюють у розчинах.
3. Скласти матеріальний баланс, маючи на увазі, що в кислому середовищі для цього можна використовувати іони H^+ і молекули H_2O , у лужному – іони OH^- і молекули H_2O , а в нейтральному – усі три частинки, причому заряджені частинки можуть бути тільки в правій частині рівнянь реакції.

Для компенсації одного умовного іона O^{2-} варто використовувати дві заряджені частки:



або одну незаряджену:



4. Скласти баланс зарядів, додавши відповідну кількість електронів.
5. Рівняння процесів окислення і відновлення помножити на такі коефіцієнти, що дозволили б зрівняти число електронів, що віддаються і приймаються.

6. Скласти два отриманих рівняння, вважаючи, що вони існують тільки разом (у результаті виходить іонно-молекулярне рівняння ОВР).

7. На підставі іонно-молекулярного записати молекулярне рівняння ОВР.

Наприклад, необхідно дописати ОВР за допомогою метода іонно-електронного балансу.



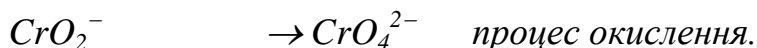
відновник окисник середовище

1. Оскільки хром змінює ступінь окислення з +3 на +6, то він окислюється, а сам є відновником. Тоді пероксид водню виступає окисником, при цьому Оксиген буде відновлюватися, приєднувати електрони і його ступінь окислення зміниться з -1 до -2.

2. Випишемо іони, до складу яких належать елементи, що змінюють ступінь окислення. За методом електронного балансу ми виписали б Cr^{+3} і Cr^{+6} , але цей запис не зовсім коректний, бо реально не існує у розчині таких іонів. Цей елемент надходить до складу солей, які дисоціюють у розчині певним чином: на катіон металу і аніон кислотного залишку:



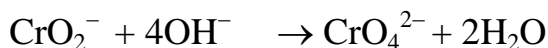
Таким чином, випишемо процес окислення:



Пероксид водню – слабкий електроліт, то він записується у вигляді молекули. Кожен атом Оксигену в ньому приєднує по одному електрону в процесі відновлення, то додаємо 2 електрони і тоді може утворюватися вода або дві гідроксильні-групи, в яких Оксиген теж має ступінь окислення -2. Процес відновлення має такий запис:

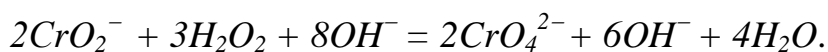
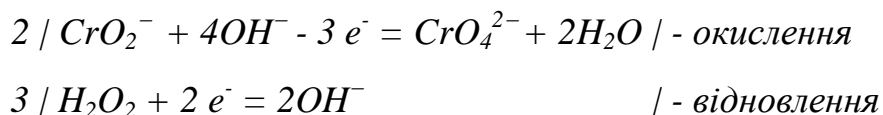


У першому вираженні в лівій частині не вистачає двох атомів Оксигену. Приєднання Оксигену у лужному середовищі відбувається за рахунок гідроксильних груп з утворенням молекул води, тоді:



Розрахуємо кількість електронів. У лівій частині сумарний заряд $-1+4 \cdot (-1) = -5$, у правій (-2) , тобто зліва надлишок електронів і необхідно відняти 3 електрони. Записуємо електронно-іонні рівняння для процесів окислення і відновлення та знаходимо коефіцієнти для того, щоб зрівняти кількість відданих та приєднаних електронів.

Складаємо ці рівняння між собою, попередньо помножені на знайдені коефіцієнти:



Після скорочення маємо:



Молекулярне рівняння має вигляд:



Метод застосовується для знаходження усіх продуктів реакції, а не тільки для підбора коефіцієнтів у молекулярному рівнянні реакції.

ЛЕКЦІЯ № 14. Електрохімічні процеси. Гальванічні елементи.

План

1. **Визначення понять** *електрохімічні процеси, гальванічний елемент, електрод, електродний потенціал.*
2. **Виникнення подвійного електричного шару(електродного потенціалу).**
3. **Найпростіший гальванічний елемент (елемент Даніеля-Якобі).**
4. **Електродний потенціал. Стандартні електродні (окисно-відновні) потенціали. Стандартний водневий електрод.**
5. **Залежність окисно-відновного потенціалу від різних факторів (рівняння Нернста).**

Хімічні процеси (ОВР), що супроводжуються виникненням електричного струму, чи навпаки процеси (ОВР), які виникають завдяки електричному струму називаються *електрохімічними процесами*.

Тобто *окисно-відновні процеси (ОВП)* можна розділити на дві групи:

1. ОВР, що відбуваються під дією електричного струму – *електроліз*.
2. ОВР, що генерують електричний струм в *гальванічних елементах, акумуляторах, при електрохімічній корозії*. Ці процеси протікають мимовільно ($\Delta G < 0$) і знаходять широке застосування при створенні батарейок, акумуляторів, паливних елементів і т.ін.

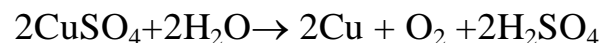
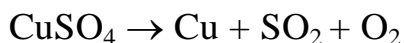
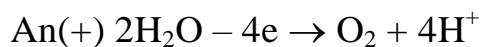
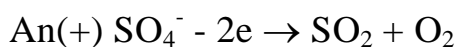
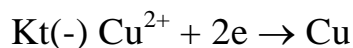
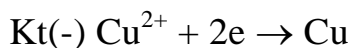
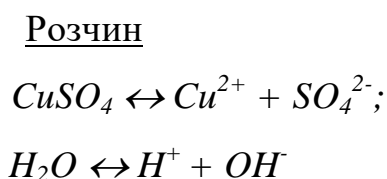
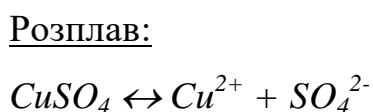
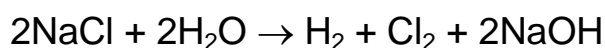
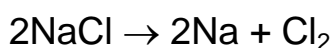
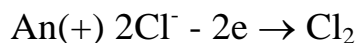
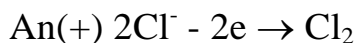
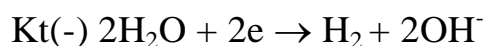
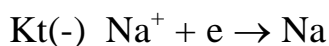
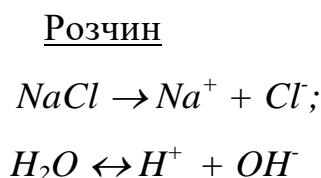
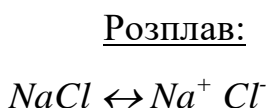
Розглянемо перший тип окисно-відновний процесів.

Електроліз - ОВР, що протікають під дією електричного струму. Електрод, на якому відбувається окислення, називається *анодом* (заряджений позитивно), а відновлення – *катодом* (заряджений негативно).

Апарат, у якому здійснюється електроліз, називають електролізером. Процес електролізу можна здійснювати в розплаві й у розчині. При електролізі розплав на аноді відбувається окислення аніона, а на катоді - відновлення катіона. При електролізі в розчині іони розчинника є конкурентними іонам солі.

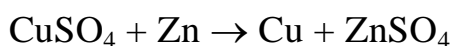
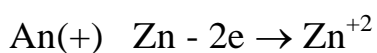
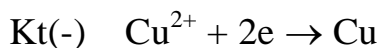
У випадку активних металів у водних розчинах на катоді відновлюються протони води, неактивних - катіони солі, а середньоактивних - і протони, і катіони солі. На аноді окислюються безкислородні аніони солі, а у випадку кисеньвмісних аніонів електролізу піддаються гідроксильні групи води.

Наприклад:



Описані процеси відбуваються при використанні інертних електродів - електродів, що не беруть участь у хімічній взаємодії. Розчинні електроди - електроди, що беруть участь у хімічній взаємодії, причому матеріал, з якого вони виготовлені, при електролізі окислюється.

Наприклад: електроліз CuSO_4 на цинкових електродах:



Кількісно процес електролізу описується законом Фарадея - *маса речовин, що піддаються електролізу, прямо пропорційна кількості електрики, що протікає через електроліт, і хімічному еквівалентові*

$$\text{речовин: } m = \frac{q \cdot E}{F} = \frac{I \cdot t \cdot E}{F},$$

де q - кількість електрики; F - число Фарадея ($F = 96500$);

E - електрохімічний еквівалент; I - сила струму в амперах;

t - час у секундах.

Тепер розглянемо другий тип окисно-відновних процесів на прикладі гальванічних елементів.

Якщо металеву пластинку помістити в розчин електроліту, що містить однойменний катіон, то на границі розділу фаз виникне подвійний електричний шар, виникає різниця потенціалів.

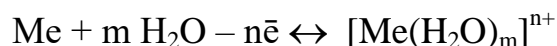
Різниця потенціалів, що виникає на границі розділу фаз метал – електроліт називається електродним потенціалом.

При $C=1$ моль/л можна застосувати закон плоского конденсатора, для якого справедливе вираження:

$$\Delta G = -n \cdot \varphi \cdot F,$$

де F – число Фарадея (96500), ΔG – енергія Гіббса,

n – кількість електронів в ОВП:



Якщо в рівнянні ізотерми: $\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}}$

кожен член розділити на nF , ми одержимо вираження для електродного потенціалу, назване рівнянням Нернста:

$$\frac{\Delta G}{nF} = \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} ;$$

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} = \varphi^0 - \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

В наведених рівняння $a_{\text{Me}^{n+}}$ - це активність іонів металу але при рішенні задач найчастіше її заміняють на концентрацію (С) для спрощення розрахунків.

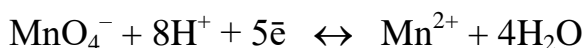
У сучасній довідковій літературі приведені величини φ^0 – стандартного електродного потенціалу (у випадку будь-яких ОВР він називається відновним) для процесу відновлення:



У цьому випадку рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}} .$$

Для процесу відновлення:



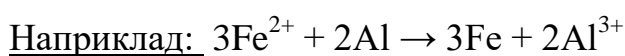
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Характеристикою ОВП у цілому служить *електрорушійна сила*, що дорівнює різниці електродних (відновних) потенціалів окисника і відновника:

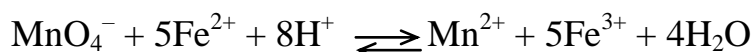
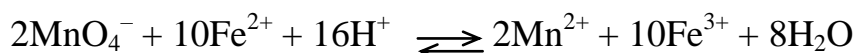
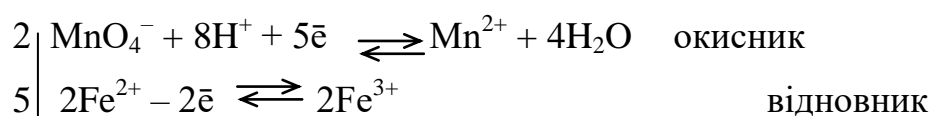
$$E = E_{\text{ок}} - E_{\text{в}} = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{в}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{окисника}}}{\prod a_{\text{відновника}}}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod a_{\text{окисника}}}{\prod a_{\text{відновника}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K}$$

де K – константа рівноваги ОВР.



$$E = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}^2}$$



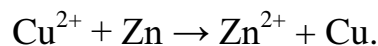
$$E = \varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{Fe^{2+}}^5 \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}} \cdot a_{Fe^{3+}}^5}$$

У першому наближенні замість активностей у рівняння Нернста підставляють молярні концентрації:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}$$

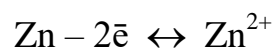
Електрохімічні елементи.

Відомо, що якщо шматочок цинку занурити в розчин $CuSO_4$, то відбудеться реакція:

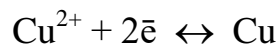


При цьому цинк розчиняється, мідь осаджується на поверхні цинку, утворюється губчате червонувате покриття, а блакитний колір розчину $CuSO_4$ поступово зникає.

Цю ж реакцію можна провести в деякому простому пристрої. Для цього в одну банку можна помістити пластинку цинку в розчині $ZnSO_4$, а в іншу – пластинку міді в $CuSO_4$, з'єднати пластинки провідником, а банки – сольовим містком. У цьому випадку пластинка з більш активного металу цинку в результаті процесу:



буде мати негативний заряд (**анод**), а мідна пластинка в результаті:

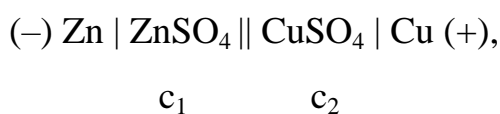


позитивний заряд (**катод**). Надлишковий заряд від цинкової пластинки по провіднику перейде на мідний, тобто генерується електричний струм. Для компенсації зарядів у банках частина SO_4^{2-} з банки з $CuSO_4$ перейде по сольовому містку в банку з $ZnSO_4$.

Таким чином, ланцюг замкнеться, і найпростіший гальванічний елемент (елемент Даніеля) буде функціонувати і виробляти електричний струм доти, поки не наступить стан рівноваги.

Варто мати на увазі, що замість мідної пластинки можна використовувати пластинку з будь-якого металу, що міститься в ряду напруги після цинку, а замість розчину $ZnSO_4$ – розчин будь-якого електроліту.

Існує коротка форма запису елемента Даніеля:

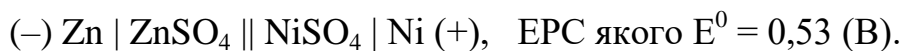


де c_1 і c_2 – молярна концентрація електролітів.

Якщо $c_1 = c_2 = 1$ моль/л, то ЕРС елемента Даніеля:

$$E^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10(B)$$

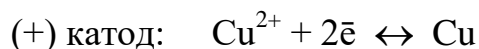
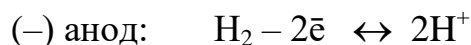
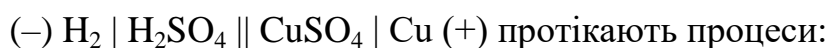
При заміні міді на нікель можна створити цинко-нікелевий елемент



У мідно-нікелевому елементі $E^0 = 0,57B$



Як один з електродів можна використовувати водневий (платиновий дріт поміщений у розчин H_2SO_4 (1M), а в скляному балоні над розчином $P_{H_2} = 1$ атмосфера). У мідно-водневому елементі



Сумарна реакція : $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Cu} + 2\text{H}^+$

$$E^0 = 0,34 - 0 = 0,34 \text{ (В)}$$

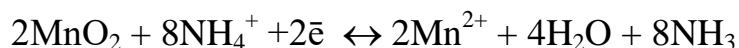
Основним недоліком таких елементів є те, що пластинки (дріт) занурені в розчин електроліту. Уявіть собі, що в батарейці ваших годинників, фотоапарата або магнітофона знаходиться розчин сірчаної кислоти! Що відбудеться, якщо кожух батарейки буде випадково ушкоджений?

Тому сучасні батарейки являють собою сухі елементи, компонентами яких є тверді речовини або вологі пасти, поміщені в щільно закриваючу їх оболонку.

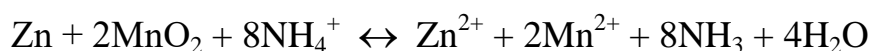
Прикладом такої батарейки (сухого елемента) є наступна: навколо вугільного стержню (катод) розташована паста із суміші MnO_2 , NH_4Cl і малої кількості H_2O , а цинкова оболонка батарейки є анодом. У такому сухому елементі протікають процеси:



(+) катод (вугільний стрижень):



Сумарна реакція:

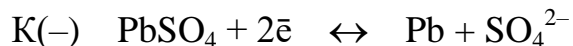
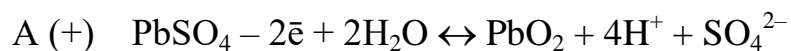


Незважаючи на те, що у всіх розглянутих вище процесах було зазначено оборотний стан, ці елементи власно кажучи є необоротними, як і реакції, що в них протікають.

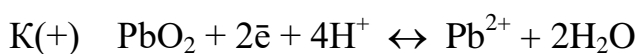
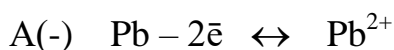
Однак існують і оборотні елементи, прикладами яких є акумулятори. У таких елементах, приклавши зовнішню напругу, що перевищує ЕРС елемента, можна провести зворотну реакцію, тобто перезарядити акумулятор.

Прикладом оборотного елемента є свинцевий акумулятор: як анод використовуються пластинки з пористого свинцю, а як катод

використовують PbO_2 , занурені в розчин H_2SO_4 ($\rho = 1,27$ г/мл). При заряді акумулятора протікають процеси:



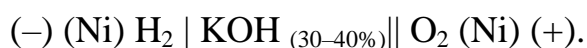
При розрядці в процесі роботи акумулятора:



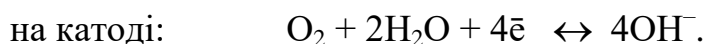
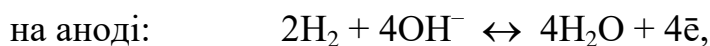
Таким чином, в оборотному елементі йде ОВР:



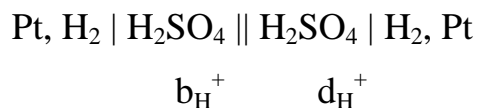
Актуальною проблемою науки і техніки є створення паливних елементів, у яких як речовину, що окислюється, використовують звичайне паливо: вугілля, кокс, пальні гази, водень, а як окисник – кисень повітря. Один з таких елементів можна представити схемою:



При роботі цього елемента



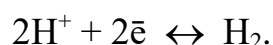
Необхідну для роботи різницю потенціалів можна створити, якщо однакові електроди помістити в розчин того самого електроліту, але з різною концентрацією. Наприклад:



якщо $b^+ < d^+$, ЕРС можна обчислити за формулою:

$$E = 0,0591g \frac{d_{\text{H}^+}}{b_{\text{H}^+}},$$

тому що $E^0 = 0$, адже на електродах протікає та сама реакція:



ЛЕКЦІЯ № 15. Метали. Властивості металів.

Більшість елементів у періодичній системі відносяться до металів: усі d- і f-елементи, а серед s- і p-елементів ті, котрі розташовані нижче діагоналі В-Si-As-Te-At.

При стандартних умовах усі метали, крім ртуті, знаходяться у твердому агрегатному стані, утворюють металеві кристалічні решітки. У вузлах таких решіток знаходяться атоми і катіони металів, а між її вузлами переміщається електронна хмара з електронів, що виділилися при утворенні катіонів.

У залежності від співвідношення між внесками в змішані решітки атомної і металевої складової властивості металів можуть помітно відрізнятись. Так наприклад:

натрій (решітки з великим внеском металевої складової) – м'який (твердість по Моосу 0,4), пластичний, має низьку температуру плавлення

(97,7⁰C) і кипіння (883⁰C), високу тепло- (коефіцієнт теплопровідності 0,33) і електропровідність (опір $4,34 \cdot 10^6$), легко віддає електрони:



вольфрам (решітки з великим внеском атомної складової) – твердий (твердість по Моосу 4,5), крихкий, має високу температуру плавлення (3380⁰C) і кипіння (5930⁰), середню тепло- і електропровідність, важко віддає електрони ($I=7,98$ еВ).

Наявність подібних діаметрально протилежних властивостей цих двох металів дозволяє зробити висновок про те, що не існує міфічних металевих властивостей. Вірніше було б розглядати властивості металів з погляду їх кислотно-основної й окисно-відновної активності. У цьому плані для металів в основному характерні основні і відновні властивості.

Хімічні властивості металів

Розглянемо ті хімічні властивості, які властиві всім металам або групі металів, об'єднаних за принципом величини електродного потенціалу (E^0).

Таких груп можна виділити три:

I- активні метали (а), розташовані в ряді напруги

від Cs до Al ($E^0 < -2$ еВ) ;

II- середньоактивні метали (с), розташовані в ряді напруги

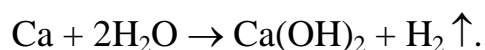
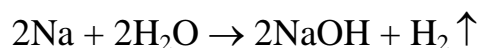
від Al до H ($-2 < E^0 \leq 0$) ;

III- неактивні метали (н), розташовані в ряді напруги

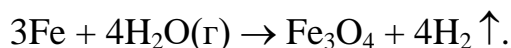
після H ($E^0 > 0$ еВ).

1). Відношення до води.

З водою $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ реагують тільки активні метали з витисненням водню:



Середньо-активні метали реагують з водою при високих температурах, тобто з $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$:



Неактивні метали з водою не реагують.

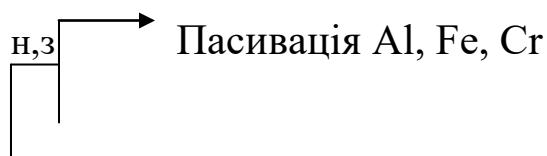
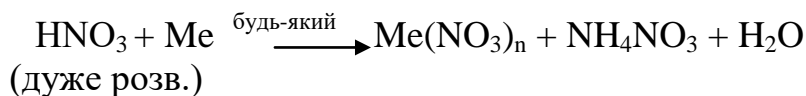
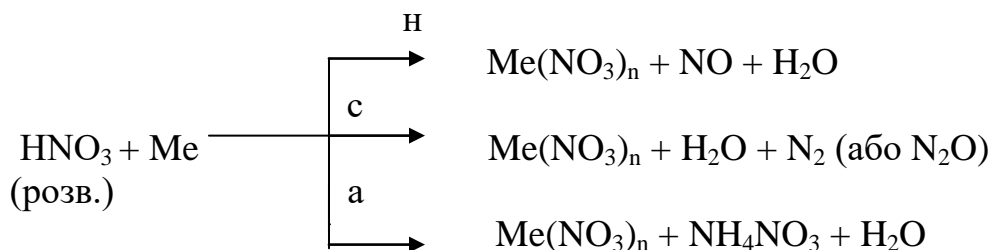
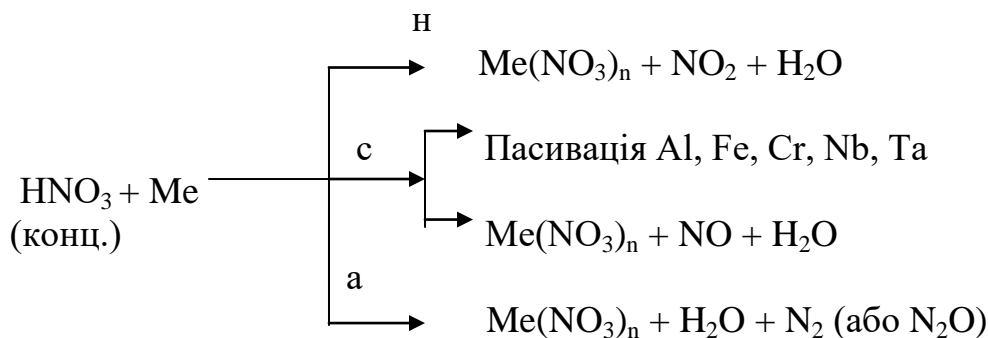
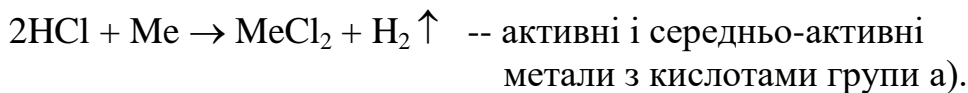
2). Відношення до кислот.

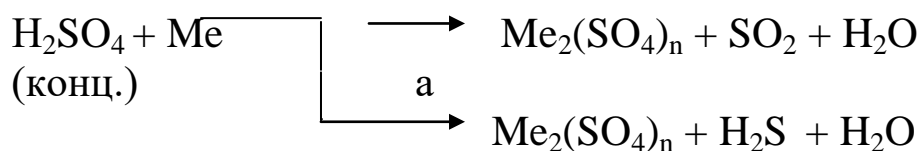
Можливість взаємодії з кислотою і продукти цієї взаємодії залежать від природи металу і кислоти, а також від її концентрації.

Всі кислоти можна розділити на дві групи:

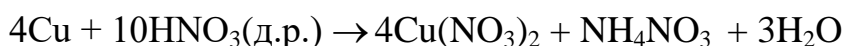
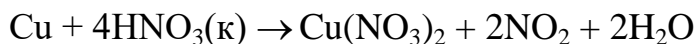
а) окисники за воднем (H^+): HF , HCl , HBr , HI , H_3PO_4 , CH_3COOH , H_2SO_4 (розведена) і т.д.

б) окисники за аніоном (O^{m-}): HNO_3 , HCl , HCl_2 , HCl_3 , H_2SO_4 (концентрована) і т.ін.

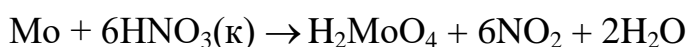




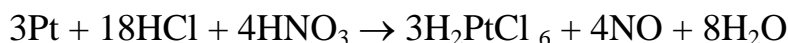
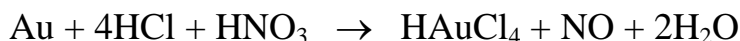
Де $n \leq 4$ – ступінь окислення металу.



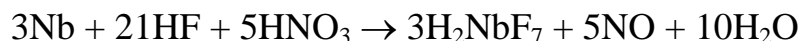
Варто мати на увазі, що при $n > 4$ утворюються кислоти



Деякі неактивні метали необхідно розчиняти в царській горілці (дуже сильний окисник завдяки атомарному хлорові).

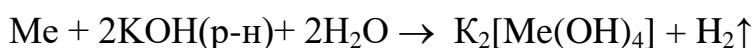


Метали, що піддаються пасивації, часто розчиняють у суміші HNO_3 і HF , тому що HF розчинює плівку на поверхні металу:

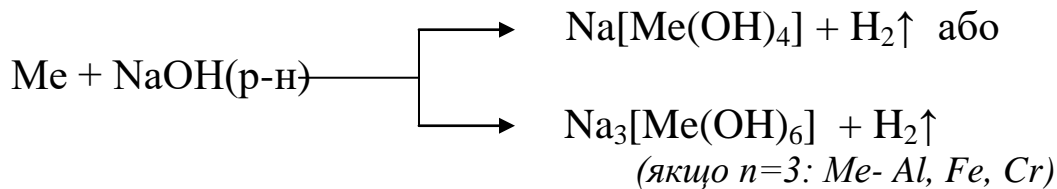
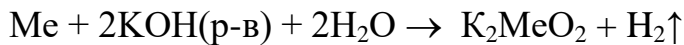


3). Відношення до лугів

У лугах розчиняються середньо-активні метали, що виявляють амфотерний характер. При цьому утворюються гідроксосолі, склад яких залежить від ступеня окислення металу. У розплавах лугів можна розчинити навіть деякі неактивні метали, але в присутності окисників або O_2 повітря.



(якщо $n=2$: Me-Zn, Be, Cd)

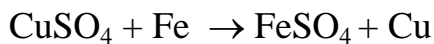
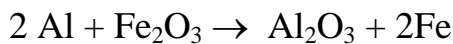


Наприклад,

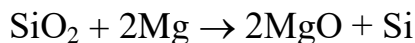


4). Відношення до оксидів і солей.

Метал, що стоїть в ряду напруги лівіше, витискує з оксиду (солі) метал, що стоїть правіше.



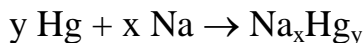
Метали, особливо активні, можуть також реагувати з оксидами неметалів.



(промисловий спосіб одержання силіцію).

5). Відношення до металів.

Метали утворюють інтерметалеві сполуки або сплави.

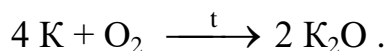
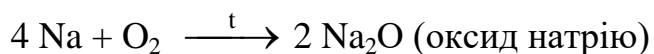


(амальгами, наприклад Na_2Hg ; NaHg_3 ; NaHg).

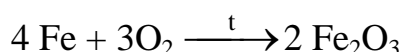
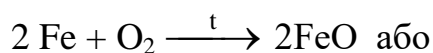
6). Відношення до неметалів.

а) з киснем метали утворюють оксиди, рідше пероксиди або супероксиди:



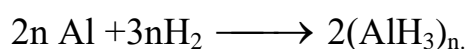
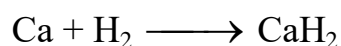
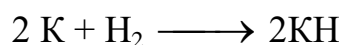


Інші метали, крім Au, Rh і Ir дають оксиди:



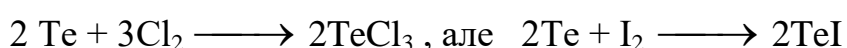
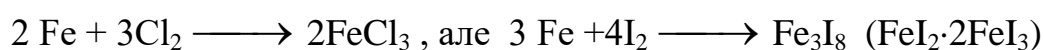
(продукт цієї реакції залежить від t і співвідношення компонентів);

б) з воднем реагують активні метали й алюміній з утворенням гідридів:



Багато металів розчиняють водень, наприклад Ni, Rd.

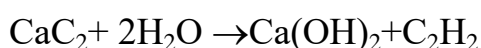
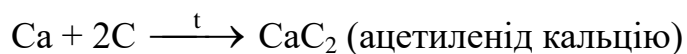
в) з галогенами утворюються галогеніди металів:

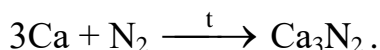
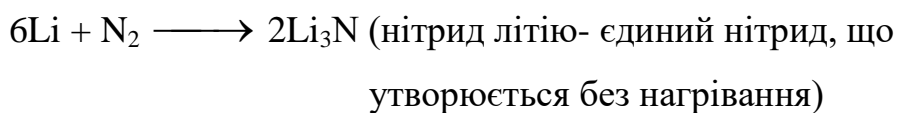
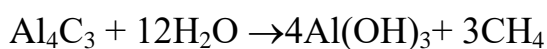
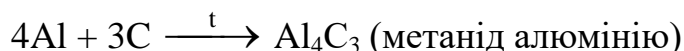
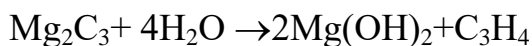
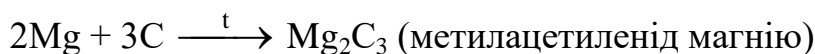


Склад галогеніду, що утворюється, залежить від окисної активності галогену, що зменшується від F_2 до I_2 .

г) з іншими неметалами утворюються нітриди, фосфіди, карбіди та інші

Активні метали й алюміній:





Середньо-активні метали утворюють металоподібні сполуки трьох типів: MeE ; Me_2E и Me_3E .

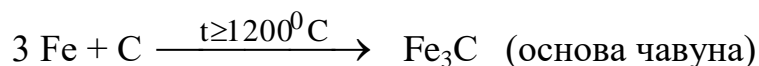
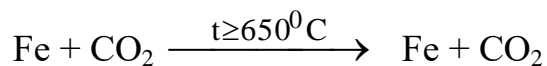
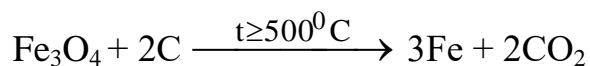
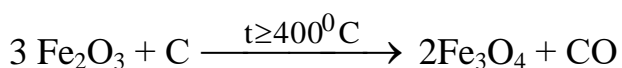
Наприклад,

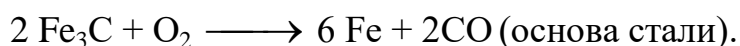


Способи одержання металів.

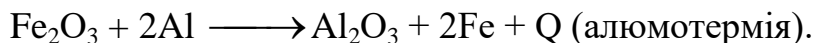
Усі способи одержання металів у промисловості об'єднані під загальною назвою - металургія. Але на основних способах варто зупинитися докладніше.

1. Пірометалургія-відновлення металів з оксидів при високій температурі. Основні відновники, що використовуються при цьому: H_2 , CO , C , метали. У промисловості цим способом одержують залізо у виді чавуна, з якого виплавляють сталь

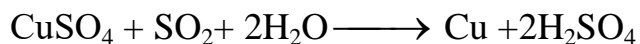
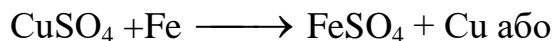




Якщо відновник метал, то метод називають металотермія:

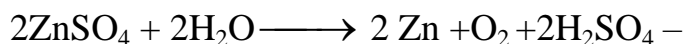


2. *Гідрометалургія* – відновлення металів з розчинів солей.

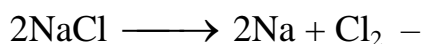


Цим способом одержують досить чисту мідь.

3. *Електрометалургія-одержання* металів електролізом.



електролізом у розчині одержують цинк чистоти 99,99% .



електролізом у розплаві одержують лужні і лужноземельні метали.

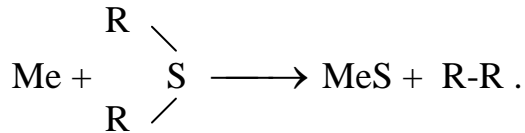
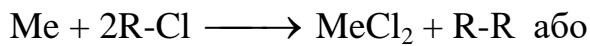
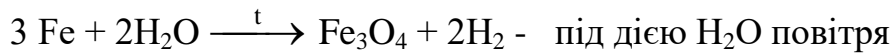
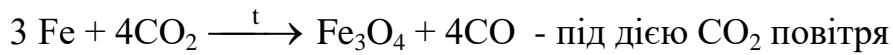
ЛЕКЦІЯ № 16. Корозія металів та захист від корозії

Корозія металів – мимовільний процес руйнування металу в результаті взаємодії його з навколишнім середовищем, що відбувається з виділенням енергії і розсіюванням речовини (ріст ентропії).

Типи корозійних процесів:

1). Хімічна корозія, що відбувається у відсутності електrolітів. Вона протікає при температурах, що виключають можливість утворення насиченої пари води (газова або високотемпературна корозія) або в неводних органічних середовищах. Наприклад:





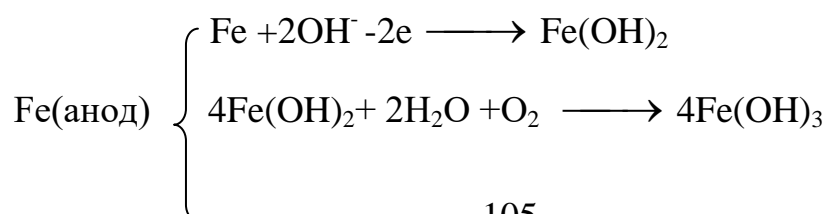
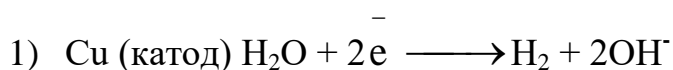
Така корозія руйнує деталі і вузли машин, що працюють при підвищених температурах (поршневі або турбінні двигуни) або в органічних розчинах (двигуни внутрішнього згорання, форсунки).

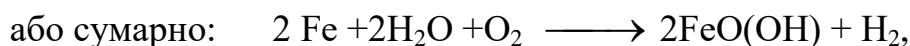
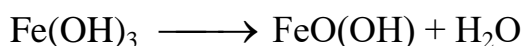
2).Електрохімічна корозія – руйнування металу під дією виникаючих гальванічних пар.

Останні можуть виникати за рахунок:

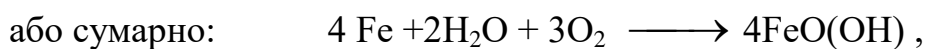
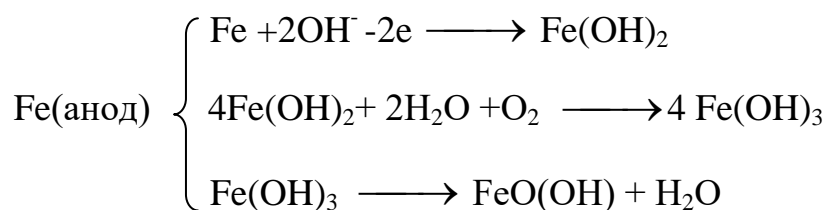
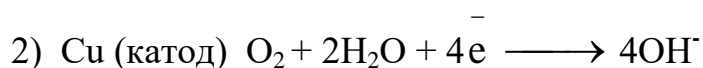
- а) контакту з електролітом двох різних металів (у випадку сполучення в одному вузлі) або металів різної активності (у випадку сплавів евтектичного типу);
- б) контакту металу і його сполук, що мають металоподібні властивості;
- в) різної концентрації електролітів або повітря, розчиненого в рідкому електроліті;
- г) різного рівня напруг і дефектів у деталях;
- д) під дією зовнішньої різниці потенціалів.

При виникненні гальванічних пар більш активний метал окислюється, утворюються оксидні плівки і деталь поступово руйнується. Наприклад, при контакті Fe з Cu у залежності від рН електроліту можуть протікати два різних процеси корозії:





якщо електроліт має $\text{pH} < 7$, у найпростішому випадку це розчин CO_2 у H_2O ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$).



якщо електроліт має $\text{pH} \geq 7$.

Таким чином, у кислому середовищі виділяється H_2 , а в нейтральному або слаболужному - ні, хоча в обох випадках утвориться FeO(OH) , що називається бурюю іржею.

Через великі втрати металу в результаті корозії, вироби з металу варто захищати від неї.

Методи захисту від корозії

1. Зміна властивостей металу (додавання легуючого компонента Cr, Al, Ni, Co, Cu, Mn, Ti, і одержання в такий спосіб нержавіючих сталей).
2. Зміна властивостей корозійного середовища – при введенні в середовище інгібіторів, що знижують корозію. Наприклад, у кислоту, що перевозять у цистернах, вносять інгібітор; їм просочують обгортковий папір, в який упаковують деталі машин)
3. Захисні покриття.
 - а) *Металеві* покриття: анодні і катодні.

До першого відносять метали, що окислюються легше, ніж основний (Zn на Fe), а до другого - навпаки (Cu або Sn на Fe).

Перший виріб називають оцинкованим, другим-лудженим. Поки покриття цілісне і закриває основний метал від навколишнього середовища, воно захищає метал однаково добре. Якщо ж покриття порушене, то при катодному покритті руйнується основний метал, а при анодному - метал покриття.

б) *Неметалічні* (лаки, фарби, оліфи, бітуми, емалі, полімерні шари), що утворюють ізолюючі плівки, які перешкоджають дифузії кисню до поверхні металу.

в) *Хімічні* покриття, тобто отримані в результаті хімічної обробки металу. Наприклад, оксидування приводить до утворення окисного шару, захищаючого від корозії FeO, Fe₃O₄, Al₂O₃ і т.ін.; фосфатування – нерозчинних фосфатів Fe₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂ і т.ін.

4. Протекторний захист (або електрохімічний)

Здійснюється використанням у якості анода - протектора, що має потенціал нижче, ніж у металу конструкції, що захищається. Так захищають від корозії корпус морських судів, трубопроводів, підземних споруд і ін., прикріплюючи біля них цинковий, магнієвий, алюмінієвий лист.

Протектором також може виступати непотрібна балка або рельс, але таку пару попередньо підзаряджають, щоб конструкція, що захищається, виступала в ролі катода. При використанні джерела зовнішнього струму такий захист діє на відстані в 2000 м, а просто протекторний захист – на 50м.

Лекція № 17-18. Основи органічної хімії. Високомолекулярні сполуки.

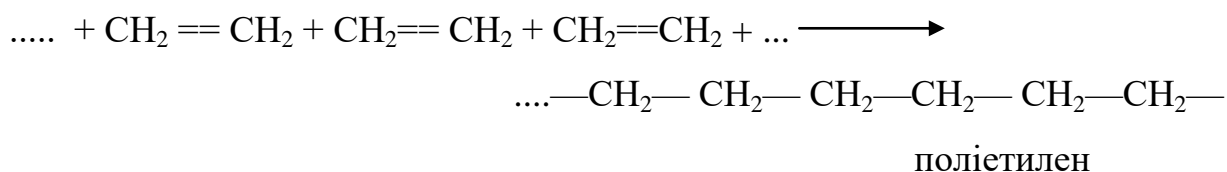
Високомолекулярними сполуками (ВМС), або полімерами, називають складні речовини з великими молекулярними масами (порядку сотень, тисяч і навіть мільйонів одиниць).

Молекули ВМС утворюються в результаті з'єднання між собою великої кількості однакових низькомолекулярних сполук - *мономерів* або в результаті з'єднання різних молекул - мономерів (в такому випадку ВМС називають *сополімером*). Таким чином, молекули ВМС побудовані з великої кількості повторюваних елементарних ланок – залишків низькомолекулярних сполук.

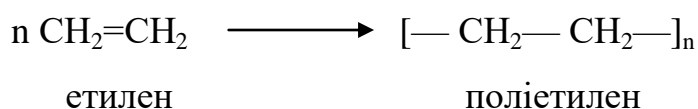
Утворення високомолекулярних сполук відбувається за рахунок реакцій **полімеризації і поліконденсації**.

1. Полімеризація — процес, в якому молекули низькомолекулярної сполуки (мономера) з'єднуються одна з одною в результаті розкриття в них подвійних зв'язків і утворення між ними нових ковалентних зв'язків. При цьому утворюються полімери, молекулярна маса яких більше, ніж у мономера в ціле число раз. Полімеризація характерна, головним чином, для сполук із кратними (подвійними або потрійними) зв'язками.

Наприклад, утворення поліетилену з етилену, який виступає мономером.



або скорочено:



Величина *n* виражає ступінь полімеризації — указує число мономерних ланок, що утворюють макромолекулу.

2. П о л і к о н д е н с а ц і я — процес утворення полімеру з низькомолекулярних сполук з двома або кількома функціональними групами, що супроводжується виділенням простих молекул (H_2O , NH_3 , HCl , HBr та інших). За рахунок цього склад елементарної ланки полімеру в такому випадку відрізняється від складу вихідного мономера.

Високомолекулярні сполуки бувають *природного* та *синтетичного* походження.

Прикладами природних високомолекулярних сполук можуть служити крохмаль і целюлоза, побудовані з елементарних ланок, що є залишками моносахарида (глюкози), а також білки, елементарні ланки яких являють собою залишки амінокислот; сюди ж відносяться природні каучуки (див. нижче).

Усе більшого значення набувають синтетичні високомолекулярні сполуки або, як їх інакше називають, синтетичні полімери. Це різноманітні матеріали, що найчастіше одержують з доступної і дешевої сировини; на їхній основі виробляють пластичні маси (пластмаси) — складні композиції, у які вводять різні наповнювачі та добавки, що додають полімерам необхідний комплекс технічних властивостей, — а також синтетичні волокна.

Полімери і пластмаси на їхній основі є цінними заміниками багатьох природних матеріалів (металів, дерева, шкіри, клеїв і т.п.). Синтетичні волокна успішно замінюють натуральні — шовкові, вовняні, бавовняні. При цьому важливо підкреслити, що за деякими властивостями матеріали на основі синтетичних полімерів часто перевершують природні. Можна одержувати пластичні маси, волокна й інші сполуки з комплексом заданих технічних властивостей. Це дозволяє вирішувати багато задач сучасної техніки, що не могли бути вирішені при використанні тільки природних матеріалів.

Світове виробництво синтетичних полімерів і різноманітних матеріалів на їхній основі постійно розвивається і збільшується.

Полімеризаційні смоли.

До полімеризаційних смол відносяться полімери, що одержують реакцією полімеризації переважно етиленових вуглеводнів або їхніх похідних.

Поліетилен — являє собою полімер, що утворюється при полімеризації етилена (реакцію дивись вище), наприклад, при його тиску до 150-250 МПа при 150-250⁰С (*поліетилен високого тиску*). Початок полімеризації етилену викликається введенням невеликої кількості (0,05-0,1%) кисню.

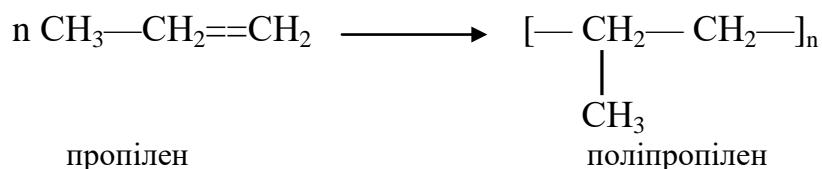
Знайдено каталізатори, завдяки яким етилен полімеризується при низькому тиску. Наприклад, у присутності триетилалюмінію (C₂H₅)₃Al з добавкою хлориду титана (IV) TiCl₄ (каталізатор Циглера) полімеризація протікає при атмосферному тиску (*поліетилен низького тиску*); на оксидах хрому (каталізатор Філіпса) полімер утворюється при тиску до 10 МПа (*поліетилен середнього тиску*).

Поліетилен — граничний вуглеводень з молекулярною масою від 10000 до 400000. Він являє собою безбарвний напівпрозорий матеріал у тонких плівках і білий - у товстих шарах, але твердий матеріал з температурою плавлення T_{пл.}=125⁰С. Володіє високою хімічною стійкістю і водонепроникністю, малою газопроникністю. Властивості поліетилену залежать від способу його одержання; наприклад, поліетилен високого тиску має меншу щільність і меншу молекулярну масу (10000— 45000), чим поліетилен низького тиску (молекулярна маса 70000—400000), що позначається на технічних властивостях. Для контакту з харчовими продуктами допускається тільки поліетилен високого тиску, тому що поліетилен низького тиску може містити залишки каталізаторів, сполук важких металів, що шкідливі для здоров'я людини.

Його застосовують як електроізоляційний матеріал для кабелів, а також для виготовлення плівок, що використовуються як пакувальний

матеріал, для виготовлення труб, легкого посуду, що не б'ється, деталей холодильників, шлангів і трубопроводів для хімічної промисловості.

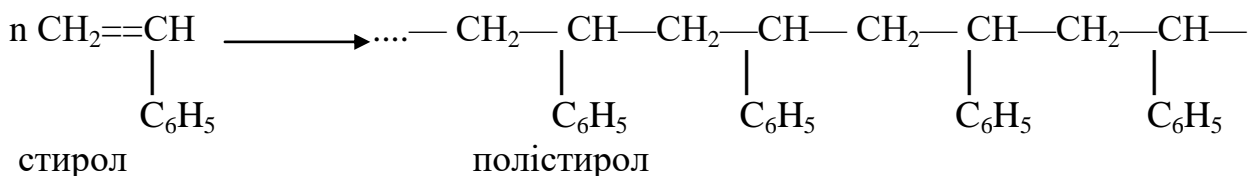
Поліпропілен — полімер, який утворюється з пропілену, гомолога етилену:



Полімеризація протікає в присутності каталізаторів. В залежності від умов полімеризації одержують поліпропілен, що розрізняється за структурою макромолекул, а отже, і за властивостями. Зовнішній вигляд - каучукоподібна маса, більш-менш тверда і пружна. Відрізняється від поліетилену більш високою температурою плавлення. Наприклад, поліпропілен з молекулярною масою вище 80 000 плавиться при 174—175°C,

Використовують поліпропілен для електроізоляції, для виготовлення захисних плівок, труб, шлангів, шестерень, деталей приладів, а також високоміцного і хімічно стійкого волокна. Останнє застосовують у виробництві канатів, рибальських мереж і ін. Плівки з поліпропілену значно прозоріше і більш міцні, ніж поліетиленові, харчові продукти в упаковці з поліпропілену можна піддавати стерилізації, варінню і розігріванню.

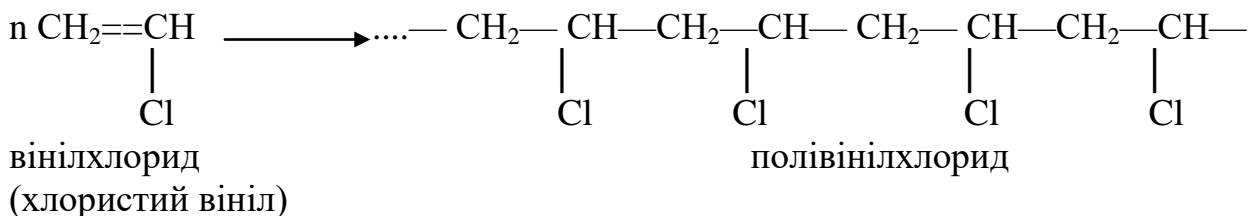
Полістирол — утворюється при полімеризації стиролу:



Він може бути отриманий у виді прозорої подібної до скла маси. Застосовується як органічне скло, для виготовлення промислових товарів (

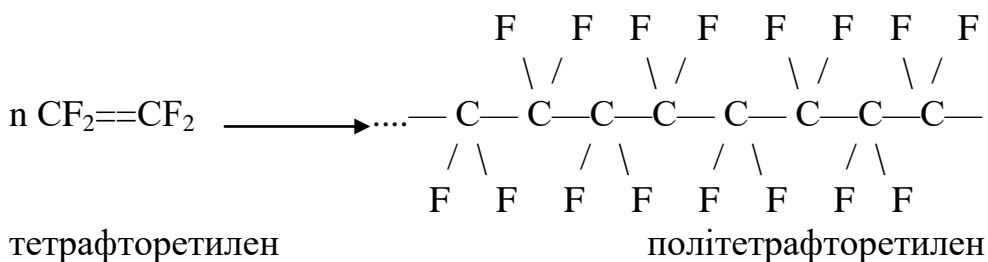
гудзиків, гребенів, ручок, футлярів для дисків і т.п.), в якості електроізолятора.

Полівінілхлорид (поліхлорвініл) утворюється при полімеризації вінілхлориду:



Це — еластична маса, дуже стійка до дії кислот і лугів. Широко використовується для футеровки труб і судин у хімічній промисловості. Застосовується для ізоляції електричних проводів, виготовлення штучної шкіри, лінолеуму, непромокальних плащів. Хлоруванням полівінілхлориду одержують перхлорвінілову смолу, з якої готують хімічно стійке синтетичне волокно хлорин.

Політетрафторетилен — полімер тетрафторетилену:



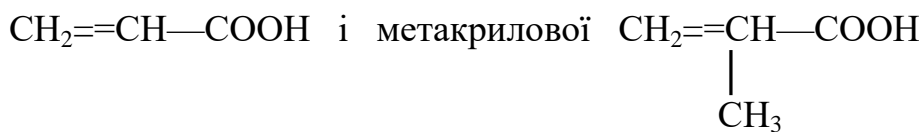
або скорочено:



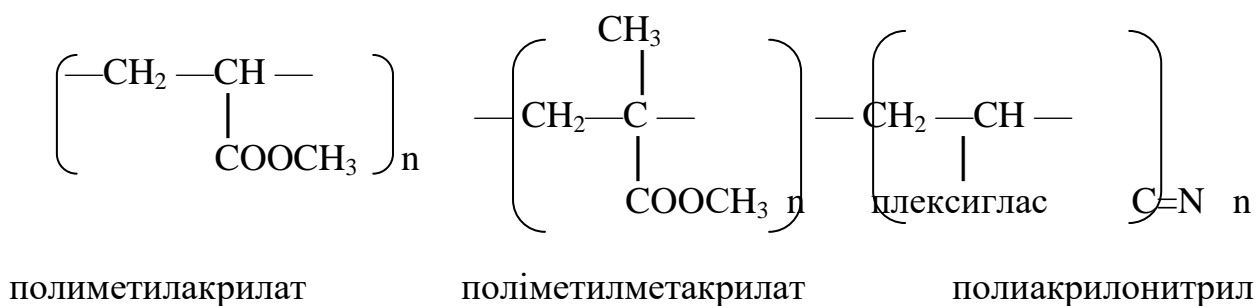
Політетрафторетилен випускається у виді пластмаси, що називають **тефлоном** або фторопластом. Досить стійкий до лугів і концентрованих кислот і інших реагентів. Його хімічна стійкість перевершує золото і платину. Негорючий, володіє високими діелектричними властивостями, Застосовується в хімічному машинобудуванні, електротехниці.

Поліакрилати і поліакрилонітрил.

Важливе значення мають полімери ненасичених кислот: акрилової



Особливе значення мають їхні метилові ефіри — метилакрилата і метилметакрилату, а також нітрилу акрилової кислоти (або акрилонітрила) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{N}$, — похідного цієї кислоти, у якому карбоксильна група — COOH замінена групою $-\text{C}=\text{N}$. Будова найважливіших з цих полімерів виражається формулами:



Поліметилакрилат і поліметилметакрилат — тверді, безбарвні, прозорі, стійкі до нагрівання і дії світла полімери, що пропускають ультрафіолетові промені. З них виготовляють листи міцного і легкого *органічного скла* (*плексиглас*), широко застосовуваного для різних виробів. З поліакрилонітрилу одержують нітрон (або орлом) — синтетичне волокно, що йде на виробництво трикотажу, тканин (костюмних і технічних).

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л. : Химия, 1983. – 703 с.
2. Загальна та неорганічна хімія. У 2-х ч. / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. – К. : “Педагогічна преса”, 2002. – 520 с.: іл.
3. Григор’єва В.В. Загальна хімія / В.В. Григор’єва, В.М. Самойленко, А.М. Сич. – К.: Вища школа, 1991. – 431 с.
4. Хаускрофт К. Современный курс общей химии / К. Хаускрофт, Э. Констебел. – М. : Мир, 2002. – I, II том. – 864 с.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М. : ВШ, 1988. 637 с.
6. Хомченко Г.П. Неорганическая химия / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – М. : ВШ, 1987. – 464 с.: ил.
7. Хомченко Г.И. Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода / Г.П. Хомченко. – М. : ВШ, 1980. – 145 с.
8. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х ч. / М. Фримантл. – М. : Мир, 1991. – 528 с.

Навчальне видання

Горайнова Юлія Артурівна

Кафедра технології в ресторанному господарстві
та готельної і ресторанної справи

ХІМІЯ

Курс лекцій
для студентів денної і заочної форми навчання
за повним та скороченим терміном
спеціальності „Енергетичне (галузеве) машинобудування”

Формат 60×84/8. Ум. др. арк.10,9.

Донецький національний університет
економіки і торгівлі імені
Михайла Туган-Барановського
50042, Дніпропетровська обл.,
м. Кривий Ріг, вул. Курчатова, 13.
Свідоцтво суб'єкта видавничої
справи ДК № 4929 від 07.07.2015 р.