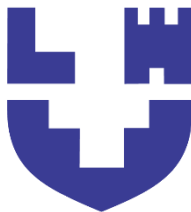


**Міністерство освіти і науки України**  
**Луцький національний технічний університет**



**ХІМІЯ ТА МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

**Конспект лекцій**

**для здобувачів першого (бакалаврського) рівня  
вищої освіти освітньої програми «Товарознавство та експертиза  
в митній справі»**

**галузі знань 07 «Управління та адміністрування»  
спеціальності 076 «Підприємництво та торгівля»  
денної та заочної форм навчання**

**Луцьк 2024**

УДК 54(07)

X 46

Електронна копія друкованого видання передана для внесення в репозитарій ЛНТУ

Директор бібліотеки \_\_\_\_\_ Н.П. Поліщук

Рекомендовано до видання вченою радою факультету митної справи, матеріалів та технологій ЛНТУ,

протокол № \_\_\_ від «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 року.

Голова вченої ради факультету ММТ \_\_\_\_\_ В.В. Ткачук

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ, протокол № \_\_\_ від «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 року.

В.о. завідувача кафедри харчових технологій та хімії \_\_\_\_\_ І.М. Дударев

Укладачі: \_\_\_\_\_ І. А. Мороз, кандидат хімічних наук, доцент кафедри харчових технологій та хімії та О.І. Гулай, доктор педагогічних наук, професор кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ.

Рецензент: \_\_\_\_\_ В.Я. Шемет, кандидат хімічних наук, доцент кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ.

Відповідальний за випуск: \_\_\_\_\_ І.М. Дударев, доктор технічних наук, професор, в.о. завідувача кафедри харчових технологій та ЛНТУ

X-46 **Хімія та методи аналізу** [Текст]: конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Товарознавство та експертиза в митній справі» галузі знань 07 Управління та адміністрування спеціальності 076 Підприємництво та торгівля денної та заочної форм навчання. /уклад. І. А. Мороз, О.І. Гулай . – Луцьк: ЛНТУ, 2024. – 100 с.

Видання містить виклад основних теоретичних положень загальної хімії лекційного курсу дисципліни. Призначене для студентів спеціальності 076 «Підприємництво та торгівля» денної та заочної форм навчання.

© Мороз І.А., О.І. Гулай 2024

## ЗМІСТ

	Вступ	4
Лекція № 1	Основні поняття та закони хімії	5
Лекція № 2	Будова атома та його електронних оболонок. Періодичний закон Д.І. Менделєєва	11
Лекція № 3	Основні класи неорганічних сполук	22
Лекція № 4	Енергетика та напрямок хімічних процесів	26
Лекція № 5	Хімічна кінетика та хімічна рівновага	34
Лекція № 6	Вчення про розчини. Властивості розчинів електролітів та неелектролітів	43
Лекція № 7	Окисно-відновні процеси. Хімічні джерела електричного струму	53
Лекція № 8	Загальні властивості металів. Корозія	64
Лекція № 9	Елементи органічної хімії. Властивості та застосування високомолекулярних сполук.	77
	Використана література	98

## ВСТУП

Мета вивчення дисципліни «Хімія і методи аналізу» - пізнання студентами загальних хімічних законів, які пов'язують будову та властивості органічних та неорганічних сполук, методи їх отримання та способи застосування. Формування у студентів низки компетентностей, завдяки яким вони будуть спроможні провести вибір методу і схеми аналізу, відбір проби, підготовку проби до аналізу, вимірювання аналітичного сигналу, обробку результатів виміру.

Хімія - наука, що вивчає закони розвитку хімічної форми руху матерії, є однією з фундаментальних природничо-наукових дисциплін. Досягнення хімії і суміжних з нею наук визначають можливості розширення сировинної бази промислових виробництв, створення нових джерел енергії, нових синтетичних матеріалів, а також економне та раціональне використання природних ресурсів.

Конспект лекцій з дисципліни «Хімія і методи аналізу» є важливим навчально-методичним матеріалом, який допоможе здобувачам вищої освіти ґрунтовно засвоїти ключові знання про основи хімічних процесів, будову речовини та, що не менш важливо, сучасні підходи до її дослідження.

У даному виданні наведено конспект дев'яти лекцій за основними темами першого модуля дисципліни «Хімія і методи аналізу».

## ЛЕКЦІЯ №1

### ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ.

1. Хімія як наука. Предмет хімії.
2. Основні поняття хімії (атом, молекула, хімічний елемент, проста речовина, хімічна сполука, атомна та молекулярна маса, моль).
3. Основні закони хімії:
  - закон збереження маси та енергії;
  - закон постійного складу;
  - закон кратних відношень;
  - закон Авогадро;
  - закон еквівалентів.

#### **1. Хімія – наука про склад, властивості і будову речовин, про їхні перетворення, про залежність властивостей від складу і будови речовин, про взаємодію, добування і використання речовин.**

Предметом хімії, як і будь-якої природничої науки є матерія і рух в їх непорушній єдності. Матерія має дві основні форми існування: речовина і поле. Речовина - об'єднання матеріальних частинок, наприклад, молекул, атомів, електронів, і т. д., які мають власну масу спокою. Поле – це вид матерії, який не має власної маси спокою. Між полем і речовиною існує тісний взаємозв'язок. Основною властивістю матерії є її здатність рухатись. Існують кілька форм руху матерії: механічна, фізична, хімічна, біологічна, геологічна. Одна форма руху може переходити в іншу.

**Предметом хімії** є хімічна форма руху. Характерною особливістю хімічної форми руху є те, що при хімічних процесах речовини, молекули, іони не зберігають свого початкового складу і структури, а зазнають перетворень.

Головні завдання хімії в наш час – пошук і добування нових речовин із заданими властивостями.

Сучасна хімія користується як теоретичними, так і експериментальними методами. Теоретичні методи базуються на законах термодинаміки і квантової механіки, є фундаментом природознавства. В експериментальних методах використовують різноманітні фізичні і фізико-хімічні прийоми дослідження. Широко застосовуються спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, вивчення магнітних властивостей, мас-електрометрія, хроматографія.

Хімія, як одна з природничих наук, посідає серед них чільне місце і тісно взаємодіє з ними. Так, вона тісно пов'язана з математикою, застосовуючи математичні прийоми для вирішення і розв'язання своїх завдань; з фізикою, застосовуючи фізичні явища для дослідження певних властивостей речовин. Разом з тим вона є тісно пов'язана з іншими науками, де сама пояснює спостережувані явища. На межі таких тісних взаємодій і народилася біохімія, геохімія, фармацевтична хімія, фізична хімія і т. д.

Головною метою вивчення курсу неорганічної хімії є формування вихідного рівня знань студентів, необхідного для успішного вивчення подальших дисциплін, прищеплення студентам навичок хімічного мислення, уміння передбачати можливість взаємодії речовин та продукти їх хімічного перетворення.

## 2. Основні поняття хімії.

**Хімічний елемент** – сукупність атомів, що мають однаковий заряд ядра і характеризуються певною атомною масою.

Хімічні елементи позначаються відповідними символами, які складаються з першої чи двох перших букв латинської назви цього елемента.

**Атом** – найменша частинка хімічного елемента, що зберігає його типові властивості. Атом складається з ядра (позитивнозарядженого) і негативно заряджених електронів, які перебувають на певних енергетичних рівнях. Атоми різних елементів відрізняються один від одного величиною заряду ядра і мають різні атомні маси.

**Молекула** – найменша частинка речовин, яка здатна самостійно існувати і має всі хімічні властивості речовин.

**Простою речовиною** називають індивідуальну речовину, молекули або кристали якої складаються з атомів одного елемента, наприклад,  $H_2$ ,  $N_2$ , алмаз, сірка, графіт.

**Хімічною сполукою (складною речовиною)**, називають індивідуальну речовину, молекули або кристали якої складаються з атомів двох або більше елементів, наприклад,  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $HNCs$ ,  $CaC_2$ .

**Атомна маса** – це маса атома, виражена в атомних одиницях маси.

Атомна одиниця маси (а.о.м.) дорівнює  $1.667 \cdot 10^{-24}$  г.

**Атомна маса показує, у скільки разів маса даного елемента більша за  $1/12$  маси нукліду вуглецю (1 а.о.м.)**

**Молекулярну масу речовини** можна визначити як відносну масу молекули, що виражена в атомних одиницях маси. Молекулярна маса речовини дорівнює сумі атомних мас елементів, що входять до складу молекули.

**Моль** – це кількість речовин, що містять стільки структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, еквівалентів, тощо), скільки атомів містить 12 г нукліду вуглецю.

Кількість структурних одиниць (молекул, іонів, атомів, електронів), що містить один моль речовини, дорівнює  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Ця величина носить назву числа Авогадро.

**Молярна маса** – маса одного моля даної речовини в грамах. Молярну масу вимірюють в грамах на моль ( $^1/m_{\text{моль}}$ ). Чисельно вона дорівнює молекулярній масі тієї або іншої речовини.

$$M = m/v \text{ (}^1/m_{\text{моль}}\text{)}, \quad m = M \cdot v \text{ (г)}, \quad v = m/M \text{ (моль)}$$

**Хімічні формули** виражають елементний склад речовини і співвідношення атомів різних видів (чи кількість атомів одного виду) в молекулі цієї речовини.

**Хімічні рівняння реакцій** вказують на співвідношення, в якому речовини будуть вступати в реакцію з утворенням визначених продуктів, якщо така реакція можлива. Щоб записати рівняння реакції, перш за все, необхідно знати формули реагентів і продуктів, а потім підібрати коефіцієнт реакції.

### **3. Основні закони хімії.**

#### **Закон збереження маси і енергії.**

Один з фундаментальних і загальних законів природи – закон збереження маси – встановив російський вчений М.В. Ломоносов в 1756 р..

**Маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.**

Взаємозв'язок маси і енергії відкрив Ейнштейн і він виражає фундаментальний закон збереження маси-енергії, який виражається рівнянням:

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

$\Delta E$  і  $\Delta m$  – взаємозв'язані зміни енергії і маси,

$c$  – швидкість світла

Отже, енергія, яка надається деякій масі речовини, витрачається не тільки на збільшення швидкості, але і на приріст маси. З наближенням швидкості тіла до швидкості світла, майже вся надана тілу енергія витрачається на збільшення необмежено зростаючої маси. Цей ефект, названий релятивістським, є необхідний для розуміння будови речовини і відіграє ведичезну роль в світі елементарних частинок і атомів, де електрони можуть переміщуватися із швидкостями, які наближаються до швидкості світла.

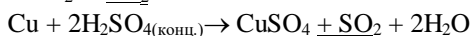
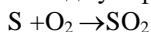
У звичайному, так званому макросвіті, швидкості руху істотно менші швидкості світла і тому релятивістський ефект практично рівний нулю. І навпаки, на відміну від неістотних при хімічних перетвореннях змін маси речовини еквівалентні їм енергетичні ефекти реакцій змінюються в широких межах. Так 1 моль Al при окисленні киснем вилучає 837кДж теплоти, 1 моль бензолу (рідк.) при згорянні в кисні – 3275кДж. Подібні теплові ефекти є специфічною рисою всіх хімічних реакцій і кількісною мірою хімічної форми руху.

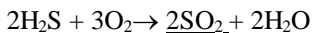
#### **Закон постійного складу.**

**Кожна хімічна сполука, яким би із способів вона не була отримана, має один і той же склад.**

Був відкритий в 1801 р. в результаті багаторічної наукової суперечки французьких хіміків Бертом і Пруста.

Оксид сульфору (IV) можна добути різними способами:





Проте незалежно від способу добування склад його однаковий.

У ХХ ст. Курнаковим було показано, що в природі є два типи сполук: із сталим складом та змінним складом.

**Сполуки, які мають сталий склад і цілочислове атомне співвідношення компонентів, називаються дальтонідами.** До них належать речовини, які перебувають в газоподібному ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) або рідкому ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) стані, чи можуть бути легко переведені в них. До сполук сталого складу належать також кристалічні речовини з молекулярною структурою ( $\text{I}_2$ ). Для сполук сталого складу характерний ковалентний зв'язок між атомами і тому вони мають молекулярну структуру.

**Сполуки, що мають змінний склад, а стехіометричне співвідношення компонентів яких не відповідає цілим числам, називаються бертолідами.** Ці сполуки не мають молекулярної структури, це переважна більшість кристалічних структур перехідних металів, а також оксиди, сульфіді, гідриди, нітриди, карбіді та інші бінарні сполуки d- і f-елементів. ( $\text{VC}_{0,66-0,88}$ ,  $\text{TiH}_{0,88-1,00}$ ).

Отже, склад хімічних сполук залежно від типу хімічного зв'язку, агрегатного стану речовин та умов їх добування може бути як сталим, так і змінним.

Сучасне формулювання закону сталості складу: **Якщо хімічна сполука має молекулярну структуру, то незалежно від умов її добування склад її залишається сталим. Склад хімічної сполуки, що немає молекулярної структури, може змінюватись у певних межах (ділянка гомогенності) залежно від умов добування.**

**Закон кратних відношень.**

У двох сполуках, які утворені з одних і тих же елементів, на одну і ту ж масову кількість одного елемента припадають такі кількості другого елемента, які відносяться, як невеликі цілі числа. Встановлений Дж.Дальтоном (1803).

Так, наприклад, вуглець і кисень утворюють два оксиди:  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ :

	$W_C$	$W_O$	$[\text{C}]:[\text{O}]$	$[\text{O}]_1:[\text{O}]_2$
$\text{CO}$	42,86%	57,14%	1 : 1,333	1
$\text{CO}_2$	27,27%	72,73%	1 : 2,666	2

Цей закон стосується сполук сталого складу, тобто тих, що мають молекулярну структуру. Для сполук, що не мають молекулярної структури, масові кількості одного елемента, що припадають на ту саму кількість іншого елемента, можуть відноситись між собою як дробові числа.

Якщо в хімічних реакціях беруть участь гази, то вступає в силу закон об'ємних відношень: **об'єми речовин, які вступають в реакцію відносяться між собою, а також до об'ємів газоподібних продуктів, як невеликі цілі числа.** (фр. хімік Гей-Люсак).

## Закон Авогадро.

Виходячи з простоти об'ємних відношень в реакціях між газами, італійський фізик А. Авогадро сформулював закон: **в однакових (рівних) об'ємах різних газів при однакових зовнішніх умовах міститься однакове число молекул.**

З закону Авогадро випливає:

1. Однакове число молекул різних газів при рівних умовах займає однаковий об'єм;

2. 1 моль різних газів при температурі 273,16 К і тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па займає об'єм  $0,0224 \text{ м}^3$ , в якому міститься  $6,02 \cdot 10^{23}$  структурних одиниць (атомів, молекул) – це постійна Авогадро ( $N_A$ ).

Відповідно до закону Авогадро, маси однакових об'ємів газів за однакових умов відносяться як їхні молекулярні маси:

$$m_1/m_2 = M_1/M_2$$

Відношення мас однакових об'ємів двох різних газів називають відносною густиною першого газу за другим.

$$D_2 = M_1/M_2, \quad D_{H_2} = M/M_{H_2}, \quad D_{пов} = M/M_{пов}$$

Рівняння стану газу:

$$pV/T = p_0V_0/T_0,$$

де  $V$  - об'єм газу при тиску  $P$  і температурі  $T$ ;

$V_0$  - об'єм газу за нормального тиску  $P_0$  і температури  $T_0$  (273 К).

$p_0V_0/T_0 = R$  – універсальна газова постійна.

$R = 8,31 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль} = 0,082 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм/град} \cdot \text{моль} = 62400 \text{ см}^3 \cdot \text{мм рт ст/град} \cdot \text{моль}$

Рівняння Менделєєва – Клапейрона:

$$pV = m/M \cdot RT.$$

**Еквівалент. Закон еквівалентів.**

З закону сталості складу (для дальтонідів) випливає, що елементи сполучаються один з одним в строго визначених кількісних співвідношеннях.

Еквівалентом елемента називають таку його кількість, яка сполучається з 1 моль атомів водню або заміщає таку ж кількість атомів водню в хімічних реакціях. Еквівалент елемента рівний  $1/V$  (моль), де  $V$  – валентність. Наприклад, у ряді сполук  $HCl$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , еквівалент  $Cl$ ,  $S$ ,  $N$ ,  $C$  відповідно є рівний 1 моль,  $1/2$  моль,  $1/3$  моль,  $1/4$  моль.

Маса 1 еквівалента елемента називається його еквівалентною масою.

$M_e(Cl) = 35,45 \text{ г/моль}$ ,  $M_e(S) = 32 \cdot 1/2 = 16 \text{ г/моль}$ ,  $M_e(N) = 14/3 = 4,67$ ,  $M_e(C) = 12/4 = 3 \text{ г/моль}$ .

Еквівалентна маса елемента знаходиться як частка:

$$M_e(E) = Ar(E) / V = Ar \cdot E,$$

де  $V$  - валентність,  $E$  – еквівалент.

Багато елементів утворюють по декілька сполук один з одним. З цього випливає, що еквівалент елемента і його еквівалентна маса можуть

мати різні значення, відповідно до складу сполуки, для якої були розраховані. Наприклад,  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ .  $m_e(\text{C}) = 12/2 = 6$  г/моль,  $m_e(\text{C}) = 12/4 = 3$  г/моль.

Поняття про еквіваленти поширюються також на складні речовини.

**Еквівалентом складної речовини називається така її кількість, яка взаємодіє без залишку з одним еквівалентом водню чи взагалі з одним еквівалентом будь-якої іншої речовини.**

**Еквівалент кислоти:**

$E = 1/\text{основність}$ , моль.

$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1/2$  моль,  $E_{\text{HCl}} = 1/1 = 1$  моль,  $E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/3$  моль.

**Еквівалентна маса кислоти:**

$M_e = M \cdot E = M/\text{основність}$  (г/моль).

$M_{e\text{HCl}} = 36.5/1 = 36.5$  г/моль,  $M_{e\text{H}_2\text{SO}_4} = 98/2 = 49$  г/моль,  $M_{e\text{H}_3\text{PO}_4} = 98/3 = 32.67$  г/моль.

**Еквівалент основи:**

$E = 1/\text{кислотність}$ , моль.

$E_{\text{NaOH}} = 1/1 = 1$  моль,  $E_{\text{Ba(OH)}_2} = 1/2$  моль.

**Еквівалентна маса основи:**

$M_e = M \cdot E = M/\text{кислотність}$  (г/моль).

$M_{e\text{NaOH}} = 40$  г/моль,  $M_{e\text{Ba(OH)}_2} = 137/2 = 85.5$  г/моль.

**Еквівалент солі:**

$E = 1/V_{\text{заг}}$ , моль,

де  $V_{\text{заг}}$  – загальна валентність атомів металу в молекулі солі.

$E_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 1/2$  моль,  $E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1/2$  моль,  $E_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 1/6$  моль.

**Еквівалентна маса солі:**

$M_e = M \cdot E = M/V_{\text{заг}}$  (г/моль).

$M_{e\text{NaCl}} = 58.5$  г/моль,  $M_{e\text{CaCO}_3} = 100/2 = 50$  г/моль,  $M_{e\text{AlCl}_3} = 133.5/3 = 44.5$  г/моль.

Подібно до еквіваленту елемента, еквівалент складної речовини і його еквівалентна маса можуть мати декілька значень і визначаються характером її перетворень в хімічній реакції.

Наприклад, для сульфатної кислоти:

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $M_e = 98/1 = 98$  г/моль,  $E = 1$  моль

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_e = 98/2 = 49$  г/моль,  $E = 1/2$  моль

Окремо, звернемо увагу на визначення еквіваленту та еквівалентної маси складних речовин в окислювально – відновних реакціях. Наприклад:

$\text{KMnO}_4 + 8\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 5/2\text{Cl}_2 + \text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$ , тому  $E_{\text{KMnO}_4} = 1/5$  моль,  $M_{e(\text{KMnO}_4)} = 1/5 M_{\text{KMnO}_4}$

Тобто, еквівалентна маса складних речовин в окислювально – відновних процесах знаходиться як  $M_e = M/Z$ , де  $Z$  – число елементарних зарядів (електронів), які беруть участь в даному ок-ред процесі.

**Закон еквівалентів** (Ріхтер, німецький фізик, 1792 – 1794 рік).

**Речовини взаємодіють одна з одною в кількостях, пропорційних їх еквівалентам**.  $m_1/m_2 = M_{e1}/M_{e2}$ ,  $V_1/V_2 = V_1/V_2$

Подібно до поняття молекулярного об'єму (22,4 л/моль) існує поняття еквівалентного об'єму, яким дуже зручно користуватися.

**Еквівалентним об'ємом називають об'єм, який займає в даних умовах 1 еквівалент деякої досліджуваної речовини.**

Наприклад, при н.у. еквівалентний об'єм водню рівний 11,2 л, еквівалентний об'єм кисню рівний 5,6 л.

## ЛЕКЦІЯ №2

### БУДОВА АТОМА ТА ЙОГО ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН МЕНДЕЛЄВА.

1. Перші моделі атома.
2. Сучасна квантово-механічна будова атома.
3. Електронні енергетичні рівні атома. Квантові числа.
4. Заповнення електронами атомних орбіталей: принципи і правила.
5. Періодичний закон і періодична система елементів.

#### 1. Перші моделі атома.

Тривалий час в науці панувала думка, що атом неподільний, тобто не містить простіших складових частин. Вважалося також, що атоми незмінні: атом даного елемента ні за яких умов не може перетворюватися в атом якого-небудь іншого елемента. Однак в кінці XIX століття був встановлений цілий ряд фактів, які свідчили про складну будову атома, а також свідчили про можливість їх взаємоперетворень.

Перш за все, сюди належить відкриття електрона англійським фізиком Дж. Томсоном у 1897 році при вивченні катодного випромінювання, що утворюється внаслідок проходження електричного струму крізь розріджені гази. На основі цих фактів англійський фізик Крукс у 1880 році висловив припущення, що катодне випромінювання є потоком негативно заряджених частинок, які дуже швидко рухаються.

Ці негативно заряджені частинки було названо електронами. **Електрон – елементарна частинка, яка володіє найменшим існуючим в природі негативним електричним зарядом ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл).** Маса електрона  $9,1095 \cdot 10^{-28}$  г, тобто майже в 2000 разів менше маси атома водню.

Далі було встановлено, що електрони є носіями струму в металах, вони виявлені у полум'ї, вони вилучаються багатьма речовинами при нагріванні, освітленні або рентгенівському опроміненні.

Звідси випливає, що електрони містяться в атомах всіх елементів. Але електрони негативно заряджені, а атоми не мають електричного заряду, вони електронейтральні. Відповідно, в атомах повинні міститися, крім електронів, ще й інші позитивно заряджені частинки.

Велику роль у встановленні складної природи атома відіграло відкриття і вивчення радіоактивності. Великий внесок у відкриття і вивчення цього явища вклали французький фізик Беккерель, польська фізик та хімік Марія Складовська-Кюрі, французький фізик П'єр Кюрі.

**Радіоактивність** – це здатність деяких елементів випромінювати невидиме для ока проміння, яке спричинює почорніння фотографічних пластинок, крізь речовини, іонізує повітря. Відповідні елементи називають радіоактивними.

Дослідженнями подружжя Кюрі й англійського фізика Резерфорда було встановлено, що радіоактивне випромінювання неоднорідне: під дією

магнітного поля воно поділяється на три пучки; один з яких не змінює свого першопочаткового напрямку, а два інші відхиляються в протилежні сторони.

Проміння, яке не відхиляється в магнітному полі, а отже, не несе електричного заряду, отримало назву  $\gamma$  - проміння. Воно подібне до рентгенівського проміння і володіє великою проникною здатністю.

Відхилення двох інших пучків під дією магнітного поля показує, що ці пучки містять електрозаряджені частинки. Протилежні напрямки відхилення свідчили про те, що до складу одного пучка входили негативно заряджені частинки (це проміння отримало назву  $\beta$  - проміння), а до складу іншого входили позитивно заряджені частинки ( $\alpha$  - проміння).  $\alpha$  - проміння складається з частинок, маса яких рівна масі атома гелію, а абсолютна величина заряду – подвійному заряду електрона.

На основі своїх дослідів Резерфорд у 1911 році запропонував **ядерну модель атома**: в центрі атома міститься позитивно заряджене ядро, маса якого майже дорівнює масі атома. Навколо ядра рухаються електрони, число яких дорівнює позитивному заряду ядра. Між ядром і електронами діє електростатична (кулонівська) сила притягання, яка зрівноважується відцентровою силою, що виникає внаслідок руху електронів.

Уже з дослідів Резерфорда випливало, що **заряд ядра (виражений в одиницях заряду електрона) чисельно рівний порядковому номеру елемента в періодичній системі**.

Модель атома Резерфорда була значним кроком вперед у процесі пізнання будови атома, але вона не змогла пояснити деякі встановлені факти.

Модель атома Резерфорда не могла пояснити походження лінійчастих спектрів атомів. Більше того, вона їм суперечила. Справді, за законом класичної електродинаміки, електрон, який обертається навколо ядра, повинен безперервно випромінювати електромагнітну енергію у вигляді світлових хвиль, завдяки чому швидкість його руху має весь час зменшуватись, а електрон дедалі більше наближатися до ядра. Вичерпавши свою енергію, електрон має “впасти” на ядро, що призведе до припинення існування атома. Це суперечить реальним властивостям атомів, які є стійкими. Крім того, при безперервному випромінюванні енергії електроном спектр атома має бути безперервним, суцільним, а він – лінійчастий.

Отже, модель атома Резерфорда не змогла пояснити ні існування стійких атомів, ні наявності лінійчастих спектрів.

Приблизно на початку ХХ ст. дослідження ряду явищ (випромінювання розжарених тіл, фотоефект, атомні спектри) привели до висновку, що енергія поширюється і передається, випромінюється і поглинається не неперервно, а окремими порціями – квантами. Енергія системи мікрочастинок також може приймати тільки певні значення, які є кратними числами квантів. Отже, енергія таких систем може змінюватися лише стрибкоподібно, як кажуть, вона квантується.

Припущення про квантування енергії вперше виказав Макс Планк (1900) і пізніше обґрунтував Альберт Ейнштейн (1905). Енергія кванта залежить від частоти випромінювання:

$$\Delta E = h \cdot \nu,$$

де  $h$  – універсальна постійна, названа постійною Планка ( $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$

Дж·с);

$\nu$  - частота випромінювання;

$\Delta E$  – енергія кванта.

$\lambda \cdot \nu = c$ , де  $c$  – швидкість світла ( $3 \cdot 10^8$  м/с).

Враховуючи квантову теорію світла, лінійчастий характер атомних спектрів і ядерну модель атома Резерфорда, датський фізик Н.Бор у 1913 р. сформулював основні положення своєї теорії будови атома водню у вигляді **постулатів** (твердження, що не вимагають доведення).

1. Електрон обертається навколо ядра, не випромінюючи енергії, тільки по певних колових орбіталах, які називаються стаціонарними або квантовими.

2. Електрон може переходити з однієї стаціонарної орбітали на іншу; при цьому поглинається або випромінюється квант електромагнітного випромінювання, енергія якого дорівнює різниці енергії атома в кінцевому і вихідному станах.

Енергія електрона, який обертається навколо ядра, залежить від радіуса орбітали. Найменшу енергію електрон має тоді, коли він перебуває на найнижчій до ядра орбіталі. Стан, що відповідає найменшому запасу енергії атома, називається **основним**. Щоб перевести електрон на більш віддалену від ядра орбіталь, треба подолати притягання електрона до позитивно зарядженого ядра, що потребує затрати енергії. Цей процес супроводиться поглинанням кванта світла. Енергія атома при цьому збільшується і він переходить у **збуджений** стан. Перехід електрона у вихідний стан супроводжується виділенням кванта електромагнітного випромінювання.

На основі своєї теорії Бор розрахував спектр атома водню. Спектр атома гелію та інших багатоелектронних атомів розрахувати неможливо, оскільки тут ще діють електростатичні сили відштовхування між електронами. Крім того, перехід електрона з однієї орбітали на іншу триває в часі, а при цьому електрон мусить перебувати між вихідною і кінцевою орбіталами. Однак такий “проміжний” стан теорією забороняється.

Отже, необхідно було вдосконалити теорію Бора-Зоммерфельда.

## 2. Сучасна квантово-механічна будова атома

Це завдання було вирішення в 20 – х роках ХХ століття після виникнення і розвитку нової галузі теоретичної фізики – квантової або хвильової механіки.

У 1924 році Луї де Бройль запропонував поширити корпускулярно-хвильові уявлення на всі мікрочастинки, тобто рух будь-якої мікрочастинки розглядати як хвильовий процес.

Гіпотеза де Бройля була експериментально підтверджена виявленням у потоку електронів дифракційного та інтерференційного ефектів. З рухом електрона асоціюється хвиля довжиною порядку  $10^{-10}$ м (тобто співрозмірна з розмірами атомів). Отже, саме тому при розсіюванні електронів кристалами спостерігається дифракція.

Отже, електрон одночасно є і частинкою, і хвиллю. У 1925 році Вернер Гейзенберг запропонував принцип невизначеності: *неможливо одночасно визначити і швидкість (або імпульс  $p = mV$ ) і положення мікрочастинки (її координати).*

Характеризуючи орбітальний електрон в атомі точним значенням енергії або імпульсу, ми вносимо велику невизначеність в характеристику електронної орбіти, тобто в даний момент часу можемо говорити лише про імовірність знаходження електрона в різних точках навколоядерного простору.

Як модель стану електрона в атомі в квантовій механіці прийнято уявлення про електронну хмару, густина відповідних ділянок якої пропорційна знаходженню там електрона.

Очевидно, що хмара є найщільніша там, де найбільше число точок, тобто в областях найбільш імовірного знаходження електрона.

Очевидно, що чим міцніший зв'язок електрона з ядром, тим електронна хмара менша за розмірами і щільніша по розподілу заряду.

Електронну хмару часто зображають у вигляді граничної поверхні (яка охоплює приблизно 90% електронної хмари).

**Простір навколо ядра, в якому найбільш імовірно перебування електрона, називається орбіталлю.**

Обчислення імовірності знаходження електрона в даному місці атома (молекули) і його енергії – складна математична проблема. Вона вирішується за допомогою рівняння Шредінгера.

У 1926 році Ервін Шредінгер запропонував рівняння, яке отримало назву хвильового рівняння Шредінгера. Воно зв'язує хвильову функцію  $\psi$  з потенціальною енергією електрона  $U$  і його повною енергією  $E$ :

$$\nabla^2\psi + 8\pi^2m/h^2(E - U)\psi = 0$$

$\nabla^2\psi = v^2\pi\psi/vx^2 + v^2\psi/vy^2 + v^2\psi/vz^2$  – сума других похідних хвильової функції по координатах  $x, y, z$ ;

$m$  – маса електрона,

$h$  – пост. Планка,

$E$  - повна енергія електрона,

$U$  – потенціальна енергія електрона.

Отже, ядро атома оточене електронними хмарами. Основні характеристики, які визначають рух електрона навколо ядра, - це його енергія і просторові особливості відповідної йому орбіталі.



Відповідно до буквених позначень енергетичних підрівнів електрони, які перебувають на них, називають s – електронами, p – електронами, d – електронами, f – електронами. На першому енергетичному рівні можуть перебувати лише s електрони; на другому – s і p електрони, на третьому – s, p, d електрони, на четвертому – s, p, d, f електрони. При певному значенні головного квантового числа n найменшу енергію мають s електрони, потім p-, d-, f- електрони. Відповідно до квантово – механічних розрахунків s – орбіталі мають форму кулі (сферична симетрія), p – орбіталі – форму гантелі, d і f – орбіталі складнішої форми.

Стан електрона в атомі, що відповідає певним значенням n і l записують так: спочатку цифрою головне квантове число, а потім буквою – орбітальне квантове число 1s, 4p і т. д.

#### **Магнітне квантове число.**

У магнітному полі спектральні лінії атомів стають ширшими або розщеплюються, тобто з'являються нові близько розташовані лінії. Це пояснюється тим, що електрон в атомі на всіх підрівнях, крім s – підрівня, поводить себе подібно до магніту і тому характеризується, крім орбітального, ще й магнітним моментом. Енергетичні зміни електронів, які при цьому відбуваються, можна пояснити різним розміщенням електронних орбіталей у просторі одна відносно одної.

Просторове розміщення електронних орбіталей відносно напрямленості магнітного поля характеризується третім квантовим числом  $m_l$ , яке називається **магнітним**. Воно має наступні значення 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 3$ ,  $\pm \dots \pm l$ . Всього число орбіталей з даним l буде  $2l + 1$ .

s – стану  $l = 0$  відповідає одна орбіталь  $m_l = 0$

p  $l = 1$  відповідає 3 орбіталі 1, 0, -1

d  $l = 2$  відповідає 5 орбіталей 2, 1, 0, -1, -2

f  $l = 3$  відповідає 7 орбіталей 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3.

Орбіталі з однаковою енергією називаються виродженими. Отже, p – стан 3-кратновироджений, d – стан 5-кратно..., f – стан 7-кратновироджений.

Загальна кількість орбіталей даного енергетичного рівня рівна  $n^2$ .

#### **Спінове квантове число.**

Вивчення тонкої структури атомних спектрів показано, що крім відмінностей розмірів хмар, їх форми і характеру розміщення одна відносно одної, електрони відрізняються спіном. Спощено **спін – це власне обертання електрона навколо своєї осі**. Для характеристики спіна електрона вводиться 4 квантове число  $m_s$  або s, яке називається спіновим. Воно має значення  $\pm 1/2$ . Отже, стан електрона в атомі може бути описаний за допомогою 4 квантових чисел: n, l,  $m_l$ ,  $m_s(s)$ . Вони характеризують спін, енергію електрона, об'єм і форму простору, в якому імовірно перебування електрона поблизу ядра. При переході атома з одного квантового стану в інший, у зв'язку з чим змінюються значення квантових чисел, відбувається перебудова електронної хмари. При цьому атом поглинає або випромінює квант енергії.

#### 4. Заповнення електронами атомних орбіталей: принципи і правила.

У 1925 році Вольфгангом Паулі було сформульовано принцип:

***в атомі не може бути двох електонів, які мають однаковий набір всіх 4 квантових чисел (заборона Паулі).***

Іншими словами, певними значеннями  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s(s)$  може характеризуватися тільки 1 електрон. Для будь-якого іншого електрона в атомі повинно бути іншим значення хоча б одного з квантових чисел.

З принципу Паулі випливає, що на одній орбіталі може знаходитися лише два електрони з  $m_s = -\frac{1}{2}$  і  $m_s = \frac{1}{2}$ . Відповідно на :

- s – орбіталі – 2 електрони,
- p – орбіталі – 6 електронів
- d – орбіталі – 10 електронів
- f – орбіталі – 14 електронів.

Оскільки, всіх орбіталей на енергетичному рівні є  $n^2$ , то максимальна ємкість енергетичного рівня є  $2n^2$  електронів: ( $n = 1 \rightarrow 2$ ), ( $n = 2 \rightarrow 8$ ), ( $n = 3 \rightarrow 18$ ), ( $n = 4 \rightarrow 32$ ).

Конфігурація електронної оболонки незбудженого атома визначається зарядом його ядра. Електрони з однаковим значенням головного квантового числа утворюють квантовий шар близьких за розмірами хмар.

Квантові шари (K, L, M, N, O, P, Q) побудовані з підшарів (які об'єднують електрони з однаковим значенням орбітального квантового числа), а підшари з орбіталей, на кожній з яких можуть перебувати щонайбільше 2 електрони.

Найбільш стійким є стан атома, в якому електрони мають найбільш низьку енергію, тобто знаходяться в найближчих до ядра шарах. Послідовність енергетичних рівнів в порядку зростання енергії орбіталі багатоелектронних атомів можна представити: s – орбіталі називаються s – елементами; а елементи, в атомах яких заповнюються p – орбіталі називаються p – елементами;

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s = 3d < 4p < 5s = 4d < 5p < 6s = 5d = 4f < 6p < 7s = 6d = 5f < 7p$ .

Так і проходить заповнення електронами атомних орбіталей.

Послідовність заповнення атомних орбіталей залежно від значення головного й орбітального квантових чисел дослідив **Клечковський**:

- При збільшенні заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми головного і орбітального квантових чисел ( $n+1$ ) до орбіталей з більшим значенням цієї суми;

- При однакових значеннях суми ( $n+1$ ) заповнення орбіталей відбувається послідовно у напрямі зростання значення головного квантового числа  $n$ .

Коли енергії близьких підрівнів дуже мало відрізняються між собою, то порядок заповнення підрівнів ускладнюється, і електрони можуть перебувати то на одному, то на другому підрівні.

Заповнення електронами еквівалентних орбіталей відбувається згідно з правилом Гунда:

***Сумарне спінове число електронів певного підрівня має бути максимальним.***

Спочатку заповнюються орбіталі по одному електрону, а потім по другому. Два електрони з протилежними спінами на одній і тій же орбіталі утворюють двоелектронну хмару (спарюються) називаються спареними і їх сумарний спін = 0.

Елементи, в атомах яких заповнюються s – орбіталі називаються s – елементами; а елементи, в атомах яких заповнюються p – орбіталі – p – елементами; елементи, в атомах яких заповнюються d – орбіталі – d – елементи; а f – орбіталі – f – елементи.

## **5. Періодичний закон і періодична система елементів.**

На початку 60 –х років ХХ століття після утвердження атомно-молекулярної теорії і особливо після встановлення можливості експериментального визначення атомних мас почалося всебічне вивчення властивостей відомих на той час елементів. Продовжувалося також відкриття нових елементів.

Було помічено, що деякі елементи мають подібні хімічні властивості і утворюють групи, інші елементи відрізняються значною специфічністю своїх властивостей. Це викликало необхідність систематизувати елементи на єдиній основі.

Перші спроби класифікації належать Лавуазьє і Берцеліусу, які поділили елементи на метали і неметали. Пізніше Деберейнер запропонував 5 триад елементів. Було і спіральне розташування елементів Шанкуртуа. Англійський хімік Ньюлендс встановив, що властивості хімічних елементів, розташованих у міру збільшення атомної маси, повторюють у кожного восьмого елемента. Він це назвав законом октав, аналогічно октавам музичної гами. Позитивним було те, що він ввів поняття “порядковий номер” елемента. Німецький хімік Мейтер склав схему з 6 груп, в яких розмістив елементи за валентністю.

Аналізуючи дані про внутрішній зв'язок між групами подібних за властивостями речовин, Менделєєв дійшов висновку, що хімічні і фізичні властивості повинні зумовлюватися більш фундаментальними і загальними характеристиками хімічного елемента. Цією фундаментальною властивістю він обрав атомну масу.

Суть закону сформулював: ***властивості елементів, а також властивості утворених ними простих і складних тіл перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг елементів.*** Для побудови періодичної таблиці на основі подібності хімічних властивостей

Менделєєв змінив валентність. Він передбачив існування близько 20 нових елементів і залишив місця для них у таблиці. Три нових елементи “екабор”, “екаалюміній” і екасиліцій” були описані. Протягом 15 років передбачення Менделєєва блискуче підтвердилися і з цього часу закон Д. І. Менделєєва отримав загальне визнання.

Вивчаючи характеристичні рентгенівські спектри різних хімічних елементів, Мозлі встановив, що довжини хвиль для однотипних ліній відповідних серій змінюються закономірно залежно від положення елемента в періодичній системі: **лінії кожної серії спектра при збільшенні порядкового номера елемента зміщується в бік менших довжин хвиль.**

На основі своїх експериментальних даних Мозлі в 1913 році сформулював закон, за яким корінь квадратний з частоти певних ліній однакових серій характеристично рентгенівського спектра прямо пропорційний порядковому номеру елемента:  $\sqrt{1/\lambda} = a(z - b)$ , а і b – сталі величини, які залежать від ліній спектра і серії,  $\lambda$  - довжина хвилі власного випромінювання елемента з порядковим номером z.

Отже, із зростанням заряду ядра відбувається закономірна періодична повторюваність властивостей елементів.

Сучасне формулювання періодичного закону: **властивості простих речовин, а також властивості і форми сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від заряду ядра атомів елементів.**

Розташування елементів у певному порядку називається **періодичною системою**, яка є графічним вираженням періодичного закону.

Існує багато варіантів зображення періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва (більше 400). Найбільш поширені – кліткові варіанти, а з них: 8, 18 і 32 – клітинкові, які відповідають емкості квантових шарів з 8, 18 і 32 електронів. 8- клітинковий варіант називають ще коротким варіантом, а 32-клітинковий варіант – довгим варіантом.

Основними структурними одиницями періодичної системи є періоди і групи.

**1. Період** - це горизонтальний ряд, в якому елементи розміщені в порядку зростання їхніх атомних мас (порядкового номера). Всього є сім періодів.

**2. Період** - послідовний ряд елементів, в атомах яких відбувається заповнення однакового числа електронних шарів. При цьому номер періоду співпадає із значенням головного квантового числа n зовнішнього енергетичного рівня. Різниця в послідовності заповнення електронних шарів (зовнішніх і більш близьких до ядра) пояснює причину різної довжини періодів.

Як ми бачили у s- і p- елементів заповнюється зовнішній рівень, у d – елементів - другий ззовні, а f – елементів – третій ззовні. Тому відмінності у властивостях найбільш чітко проявляються у сусідніх s- (p-) елементів. У d – і особливо f – елементів одного і того ж періоду відмінності у властивостях проявляються менш відчутно.

d – і f – елементи даного періоду об'єднують в (**родини**) сімейства. В 4 – 6-му періодах по 10 елементів об'єднуються в сімейства d – елементи. (перехідні метали). Ці сімейства 3d (Sc - Zn), 4d (I – Cd), 5d (La, Hf - Hg) елементів. В 6 і 7-му періодах в сімейства по 14 елементів об'єднуються f – елементи. Це сімейства 4f – елементів (Ce – Lu), які ще називають лантаноїдами і 5f – елементів (Th – Lr), які ще називають актиноїдами. Іноді виділяють сімейство заліза і сімейства платиноїдів.

1, 2 і 3 періоди – малі періоди, які містять по 8 елементів.

4 і 5 періоди містять по 18 елементів.

6 період містить 32 елементи.

7 період ще незакінчений.

Кожен період, крім I, починається лужним металом і завершується благородним газом.

**Групою** періодичної системи називають вертикальний ряд, у якому розміщені подібні за властивостями елементи. У періодичній системі є вісім груп – у відповідності з максимальним числом електронів на зовнішньому рівні незбуджених атомів.

Положення в групах s- і p- елементів визначається загальним числом електронів зовнішнього рівня. Наприклад,  $3s^23p^3$ , який має на зовнішньому рівні 5 електронів, належить до 5 групи.

Положення в групах d-елементів обумовлене загальним числом s-електронів зовнішнього і d-електронів передостаннього рівнів. За цією ознакою перші 6 елементів кожного сімейства d-елементів розміщуються в одній з відповідних груп Sc ( $3d^14s^2$ ) в 3 групі, Mn ( $3d^54s^2$ ) в 7 групі, Fe ( $3d^64s^2$ ) в 8 групі. Цинк, у якого передостанній шар завершений, має вже зовнішніми  $4s^2$  електрони і відноситься до 2 групи.

За наявністю на зовнішньому рівні тільки 1 електрона (за рахунок “провалу” одного з 4 s-електронів в d-підрівень) мідь ( $3d^{10}4s^1$ ), а також Ag ( $4d^{10}5s^1$ ) і Au ( $5d^{10}6s^1$ ) належать до I групи.

Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Ru, Os, Fe поміщають у 8 групу. Згідно з особливостями електронних структур сімейства 4f-(лантаноїди) і 5f-(актиноїди) елементів поміщають в III групу.

Елементи груп діляться на підгрупи. S-і p-елементи складають головну підгрупу, або A-підгрупу;

d- елементи складають побічну або B-підгрупу.

Часто в особливу підгрупу так званих типових елементів ділять на: типові елементи, елементи головної підгрупи, елементи побічної підгрупи.

У малих періодах із збільшенням порядкового номера спостерігається поступове зменшення металічних і зростання неметалічних властивостей.

У великих періодах ця залежність складніша. У групах в міру зростання атомної маси закономірно зростають металічні властивості.

Оскільки в періодах неметалічні властивості зростають зліва направо, то можна зробити висновок, що найактивніші метали містяться в періодичній системі зліва і внизу таблиці, а найактивніші неметали справа і зверху.

Зростання металічних властивостей елементів у підгрупах зверху вниз, а також зменшення цих властивостей у межах одного періоду зліва направо зумовлюють появу в періодичній системі **діагональної закономірності**. Так, берилій дуже подібний до алюмінію, бор до кремнію, а титан до Nb. Отже, кожний хімічний елемент у періодичній системі має своє певне місце, яке зумовлює весь комплекс його хімічних і фізичних властивостей. Властивості елемента є проміжними між властивостями двох сусідніх елементів по вертикалі, горизонталі і діагоналі.

На основі теорії будови атомів було встановлено причину періодичної зміни властивостей елементів у системі, а саме: **властивості елементів змінюються періодично завдяки тому, що розвиток атомних структур супроводиться періодичним повторенням подібних електронних утворень**.

Отже, електронні аналоги є аналогами хімічними.

Поглиблення уявлень про аналогію між елементами показало, що крім основної періодичності, яка зумовлена періодичним повторенням електронних конфігурацій атомів, існують також інші види періодичності, зокрема внутрішня і вторинна.

До основних закономірностей періодичної системи було віднесено закономірне послаблення металічних властивостей у періодах зліва направо та їх зростання в групах зверху вниз. Внутрішня і вторинна періодичність доповнюють цей основний висновок періодичного закону.

**Внутрішня періодичність** полягає в тому, що властивості елементів та їхніх сполук у горизонтальних рядах змінюються не монотонно, а періодично. Найбільш чітко внутрішня періодичність виявляється в зміні енергії іонізації в малих і, особливо, великих періодах періодичної системи. Наприклад, II період В – Ne енергія іонізації спочатку монотонно зростає В – С – N, а в кисню дещо зменшується і далі зростає О – F – Ne. Тобто, 6 р – елементів утворюють дві тріади В – С – N і О – F – Ne. Це пояснюється особливістю заповнення у р – елементів р – підрівня: спочатку на трьох р – орбіталах з'являється три неспарені електрони, а далі (О – F – Ne) електрони розміщуються на вже частково заповнених орбіталах, відбувається спарення електронів.

**Вторинна періодичність** – це періодична, а не монотонна зміна властивостей елементів та їх сполук у межах однієї підгрупи елементів. У межах однієї підгрупи періодично змінюються енергії іонізації, атомні радіуси та інші властивості і характеристики елементів.

Типовим прикладом вторинної періодичності може бути кількість та стійкість кисневмісних сполук галогенів. Так, для

F : OF<sub>2</sub> та O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (нестійкі)

Cl : Cl<sub>2</sub>O, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (стійкі)

Br : Br<sub>2</sub>O, BrO<sub>2</sub> (нестійкі)

I : I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, I<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (стійкі).

Здатність утворювати сполуки з киснем змінюється не монотонно, а періодично. В періодах атомні й іонні радіуси по мірі зростання заряду ядра взагалі зменшуються. Найбільше зменшення радіусів спостерігається в елементів малих періодів, оскільки у них відбувається заповнення зовнішнього електронного рівня. У великих періодах в межах сімейств d- і f- елементів спостерігається більш плавне зменшення радіусів. Це зменшення називають d- і f- стисненням.

У підгрупах елементів радіуси атомів і однотипних іонів в загальному збільшуються. Однак, збільшення радіусів при тому ж зростанні заряду ядра в підгрупах s – і p – елементів є більш, ніж таке в підгрупах d- елементів. Ще одна особливість підгруп d- елементів: збільшення атомних й іонних радіусів в підгрупах d- елементів головним чином відбувається при переході від елемента 4 періоду до елемента 5-го періоду. Відповідні радіуси d- елементів 5 і 6 періодів даної підгрупи приблизно однакові. Це пояснюється тим, що зростання радіусів за рахунок зростання числа електронних шарів при переході від 5-го до 6-го періоду компенсується f – стисненням (лантановидне стиснення).

## ЛЕКЦІЯ № 3

### ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.

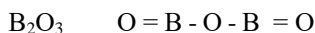
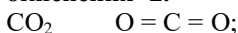
1. Оксиди.
2. Основи.
3. Кислоти.
4. Солі.

#### 1. Оксиди.

Всі неорганічні речовини поділяються на прості і складні. Молекули простих речовин складаються з атомів одного елемента. Складні неорганічні речовини поділяються на такі основні класи:

- 1) оксиди;
- 2) гідрати оксидів:
  - основи;
  - кислоти;
  - амфотерні гідроксиди;
- 3) солі.

**Оксидами називають складні речовини, молекули яких складаються з двох елементів, одним з яких є кисень в ступені окиснення -2.**



Оксиди бувають солетвірні і несолетвірні. Несолетвірні (байдужі) оксиди не утворюють солей. Їх утворюють неметали у нижчому ступені окиснення (+1, +2):

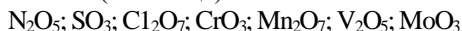


Оксиди, які під час хімічних реакцій утворюють солі, називаються солетвірними. Вони поділяються на основні, кислотні, амфотерні.

Основними називають оксиди, гідратами яких є основи. Їх утворюють метали в низьких ступенях окиснення (+1, +2, +3):



Кислотними називають оксиди, гідратами яких є кислоти. Такі оксиди називають ангідридами кислот. Їх утворюють неметали і метали у високих ступенях окиснення (+5 і вище):



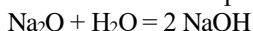
Амфотерними називають оксиди, які залежно від умов можуть виявляти властивості і основних і кислотних оксидів:



#### Хімічні властивості:

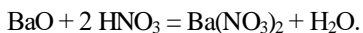
I Основні оксиди:

1) оксиди лужних і лужноземельних металів реагують з  $\text{H}_2\text{O}$ :



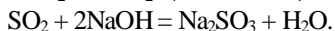
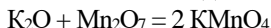
2) реагують з кислотами і кислотними оксидами:



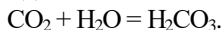


II. Кислотні оксиди:

1) реагують з основами й основними оксидами:



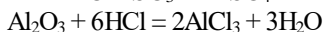
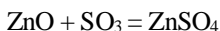
2) як правило, реагують з водою:



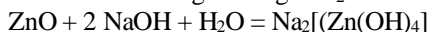
III. Амфотерні оксиди:

1) з водою не взаємодіють;

2) з кислотами і кислотними оксидами взаємодіють як основні оксиди:



3) з основами і основними оксидами взаємодіють як кислотні оксиди:



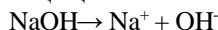
## 2. Основи

**Основами називають сполуки, які складаються з катіонів металу та гідроксогруп  $\text{OH}^-$ :**  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Число груп  $\text{OH}^-$ , здатних заміщуватись на кислотні залишки з утворенням солей, називається кислотністю основи. Із збільшенням ступеня окиснення металу основні властивості його гідроксиду послаблюються.

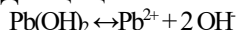
За теорією електролітичної дисоціації основи - це електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів.

Основи, утворені лужними і лужноземельними металами, добре розчиняються і дисоціюють у воді. Такі сильні основи називаються лугами. Слабкі основи дисоціюють у водних розчинах незначною мірою.

Дисоціація сильної основи:

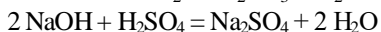
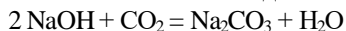


Дисоціація слабкої основи:

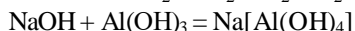
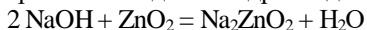


### Хімічні властивості

1) взаємодія з кислотами і кислотними оксидами:

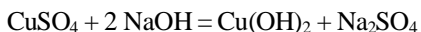


2) взаємодія з амфотерними оксидами і гідроксидами:

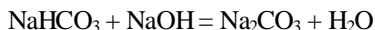


3) взаємодія з солями:

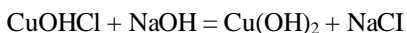
-середніми:



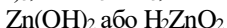
-кислими:



-основними:



**Амфотерні гідроксиди - це гідроксиди, які залежно від умов реакції можуть проявляти і основні, і кислотні властивості:**



Вони можуть дисоціювати і як основи, і як кислоти:



Хімічні властивості:

- взаємодія з кислотами і кислотними оксидами (як основа).
- взаємодія з основами і основними оксидами (як кислота).

### 3.Кислоти.

Кислотами називають сполуки, до складу яких входять атоми водню, здатні заміщуватись на метал. Кислоти складаються з атомів гідрогену та кислотних залишків. Число атомів водню, здатних до заміщення, визначає основність кислоти.

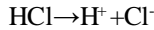
#### НАЗВИ НАЙВАЖЛИВІШИХ КИСЛОТ ТА КИСЛОТНИХ ЗАЛИШКІВ

Формула	Назва кислоти	Аніон	Назва аніона
HCl	хлоридна	Cl <sup>-</sup>	хлорид
HBr	бромідна	Br <sup>-</sup>	бромід
HI	йодидна	I <sup>-</sup>	йодид
HNO <sub>3</sub>	нітратна	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	нітрат
HNO <sub>2</sub>	нітритна	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	нітрит
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	сульфатна	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	сульфат
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	сульфітна	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	сульфіт
H <sub>2</sub> S	сульфідна	S <sup>2-</sup>	сульфід
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	карбонатна	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	карбонат
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	силікатна	SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	силікат
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ортофосфатна	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ортофосфат
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	хроматна	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	хромат
H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	біхроматна	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	біхромат
HMnO <sub>4</sub>	манганатна (VII)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	манганат (VII)

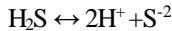
Як електроліти кислоти у водних розчинах дисоціюють з утворенням катіона водню H<sup>+</sup>. За здатністю до дисоціації кислоти поділяються на:

- сильні (дисоціює >50% молекул) - HCl; HNO<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- середні (дисоціює ≈30% молекул) - H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;
- слабкі (дисоціює <3% молекул) - H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>S.

Дисоціація сильної кислоти:

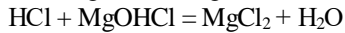
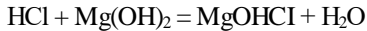


Дисоціація слабкої кислоти:

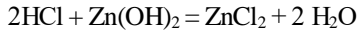
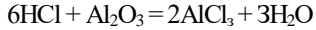


Хімічні властивості

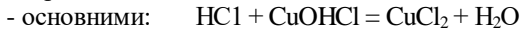
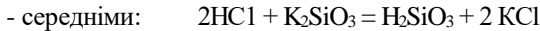
1. Взаємодія з основами й основними оксидами:



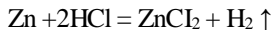
2. Взаємодія з амфотерними оксидами і гідроксидами:



3. Взаємодія з солями:



4. Взаємодія з металами:

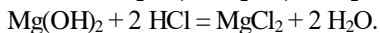
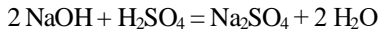


#### 4. Солі.

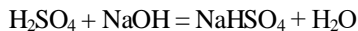
**Солі - це продукти заміщення атомів водню в кислоті на метал чи гідроксильних груп в основі на кислотний залишок. Солі поділяються на:**

- Середні -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (натрій сульфат);  $\text{FeCl}_3$  (ферум (III) хлорид).
- Кислі -  $\text{NaHSO}_4$  (натрій гідросульфат);  $\text{KHCO}_3$  (калій гідрокарбонат).
- Основні -  $\text{MgOHCl}$  (магній гідроксохлорид);  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  (ферум (III) дигідроксонітрат).

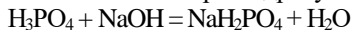
Середні солі - це продукт повного заміщення атомів водню в кислоті або гідроксильних груп в основі:



Кислі солі - це продукт неповного заміщення атомів водню в багатоосновній кислоті на метал.

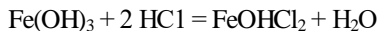


Натрій гідросульфат



Натрій дигідрофосфат

Основні солі - це продукт неповного заміщення гідроксильних груп в багатокислотній основі на кислотний залишок.



Ферум (III) гідроксохлорид

## ЛЕКЦІЯ № 4

### ЕНЕРГЕТИКА ТА НАПРЯМОК ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

1. Тепло́та, робо́та, внутрі́шня енергі́я. Ента́льпія.
2. Термохімі́чні рівня́ння та їх особливості.
3. Закон Гесса та його наслідки.
4. Другий закон термодинаміки. Ентро́пія як функція неупоря́дкованості системи.
5. Енергі́я Гі́ббса як критерій само́чинного проті́кання хімі́чних реакці́й та термодинамі́чної стійко́сті хімі́чних сполу́к.

#### 1. Тепло́та, робо́та, внутрі́шня енергі́я. Ента́льпія.

Предметом хімії є хімічна форма руху. Специфічною рисою усіх хімічних реакцій і кількісною мірою хімічної форми руху є енергетичні ефекти. Енергетичні ефекти вивчає термохімія.

Хімічне перетворення, хімічна реакція - це якісний стрибок, при якому зникають одні речовини й утворюються інші. При цьому відбувається перебудова електронних структур атомів, іонів і молекул, яка супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, світла, електричної енергії і т.п. - тобто перетворенням хімічної енергії в інший вид енергії.

Так, згоряння багатьох речовин (вуглецю, сірки, заліза тощо) відбувається з виділенням теплоти та світла, розкладання більшості оксидів і солей ( $\text{HgO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) - з поглинанням теплоти. Під час роботи гальванічного елемента енергія хімічної реакції перетворюється в електричну і, навпаки, під час електролізу за рахунок електричного струму можна здійснити реакцію розкладання, наприклад, води на кисень і водень. У деяких реакціях хімічна енергія перетворюється в механічну, наприклад при вибуху артилерійського снаряду. При інших хімічних реакціях відбувається одночасне виділення енергії у різних формах.

**Тепло́та, яка поглина́ється або виділя́ється у процесі реакції́ назива́ється тепловим ефектом реакції́.**

Найбільш важливі для хімії форми обміну енергією - тепло́та і робо́та.

Тепло́та представляє собою кількісну міру неупоря́дкованого, хаотичного руху частинок, які утворюють дані тіла або систему (молекул, атомів, електронів і т. д.). При цьому у процесі обміну енергією у формі теплоти частина енергії тіла, яке володіє вищою температурою, передається тілам з нижчою температурою аж до вирівнювання температур.

Робо́та, навпаки, є кількісною мірою впорядкованого руху або переміщення частинок в деякому напрямленому силовому полі. Наприклад, роботу  $A$  розширення системи від початкового об'єму  $V_1$  до кінцевого  $V_2$  під дією постійного тиску  $p$  ( $p = \text{const}$ ) виражають співвідношенням:

$$A = p (V_2 - V_1).$$

Перетворення одної форми руху в іншу завжди відбувається в строго еквівалентних співвідношеннях. Якщо до системи підвести деяку кількість теплоти  $Q$ , то в загальному вона може використовуватись на:

- зміну внутрішньої енергії системи ( $\Delta U$ );
- виконання роботи ( $A$ ) проти сил, які діють ззовні на дану систему (зовнішній тиск, поверхневий натяг і т.д.).

Математично закон збереження енергії (**I закон термодинаміки**) можна записати таким чином:

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

**Внутрішня енергія** - це повна енергія системи (за винятком потенціальної і кінетичної енергії системи в цілому). Вона складається з енергії руху молекул, енергії руху атомів у молекулах і енергії міжмолекулярного зв'язку.

При ізохорному процесі ( $V = \text{const}$ ) зміни об'єму системи не відбувається ( $\Delta V = 0$ ), тоді і робота  $A = 0$ . Таким чином, переходу системи з стану 1 в стан 2 відповідає рівність:

Отже, якщо хімічна реакція відбувається при постійному об'ємі, то виділення або поглинання теплоти  $Q_v$  пов'язане лише із зміною внутрішньої енергії системи, тобто зміна внутрішньої енергії рівна взятому з протилежним знаком тепловому ефекту реакції.

При ізобарному процесі  $p = \text{const}$  тепловий ефект  $Q_p$  рівний:

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V,$$

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

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

Введемо позначення  $U + p V \equiv H$ , тоді

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

Величину  $H$  називають ентальпією або теплоємністю системи. Ентальпію можна розглядати як енергію розширеної системи.

Позитивна величина зміни ентальпії  $\Delta H$  відповідає збільшенню ентальпії або поглинанню теплоти системою.

Негативна зміна ентальпії  $\Delta H$  відповідає зменшенню ентальпії або виділенню теплоти системою.

Таким чином, при ізохорному процесі ( $V = \text{const}$ ) тепловий ефект реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії  $\Delta U$ , а при ізобарному - зміні ентальпії системи  $\Delta H$ .

Між внутрішньою енергією і ентальпією системи існує зв'язок:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V.$$

Оскільки легше досліджувати процеси при сталому тиску, і переважна більшість хімічних реакцій відбувається при сталому тиску, то для характеристики енергетичних ефектів застосовують зміну ентальпії  $\Delta H$ .

Значення зміни ентальпії залежить від температури, фізичного стану (тв., рід., газ) реагентів і продуктів, тиску газоподібних реагентів і продуктів,

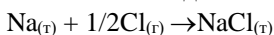
концентрації розчинів. Отже, зміна ентальпії, відповідно, відноситься до стандартних умов. Її позначають  $\Delta H^\circ_{\text{T}}$ .

Стандартні умови для газу – це тиск 1 атм.; для розчинів – концентрація рівна 1 (якась одинична концентрація); для речовин – їх звичайні фізичні стани при певній температурі. Якщо температура не вказана, а записано  $\Delta H^\circ$ , то це означає, що  $T = 298\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

Отже, стандартні теплові ефекти позначають:

$$\Delta H^\circ_{298} (\Delta U^\circ_{298})$$

**Стандартна ентальпія утворення**  $\Delta H^\circ_{\text{утв.}, 298}$  – це тепловий ефект реакції утворення 1 моль речовини з простих речовин при стандартних умовах. Наприклад,  $\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{NaCl})$  розраховують для реакції між твердими молекулами Na і газоподібними молекулами  $\text{Cl}_2$ :



Теплоти утворення простих речовин дорівнюють нулю.

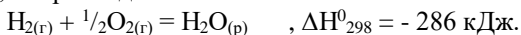
Якщо речовина існує в кількох алотропних видозмінах, то за нуль приймають теплоту утворення модифікації, стійкої за стандартних умов (графіт, білий фосфор, ромбічна сірка і т.д.). Для інших модифікацій простих речовин теплоти утворення відрізняються від нуля і мають назву теплот поліморфних перетворень.

Стандартні теплоти утворення складних речовин наводяться в довідниках у формі табличних даних.

Під час екзотермічних процесів теплота виділяється, а ентальпія зменшується, тобто величина  $\Delta H$  від'ємна. Під час ендотермічних процесів, навпаки, ентальпія зростає, а величина  $\Delta H$  додатна. Для порівняння теплових ефектів різних процесів їх відносять до одного моля речовини і користуються стандартним тепловим ефектом.  $\Delta H^0_{298}$ .

## 2. Термохімічні рівняння та їх особливості.

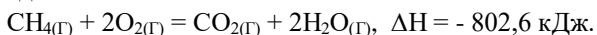
Термохімічними рівняннями називають таку форму запису реакцій, в яких одночасно з хімічними символами зазначений також тепловий ефект реакцій, наприклад:



Ентальпія, як вже було сказано, залежить від стану речовини, тому в термохімічних рівняннях позначають також її стан:

г – газ, р – рідина, т – тверде тіло, к – кристал.

Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте числами перед сполуками позначають не кількість молекул, а кількість молів речовини, тобто  $\Delta H^0_{298}$  відносять до певної кількості речовини. Тепловий ефект  $\Delta H^0_{298}$  пишуть у рівнянні окремо, після коми, наприклад:



Значення величини теплових ефектів для більшості хімічних реакцій досягають десятків і навіть сотень кДж/моль.

**ОСОБЛИВОСТІ:** з термохімічними рівняннями можна проводити всі операції, як з алгебраїчними, тобто віднімати і додавати одне до одного, множити або ділити члени рівняння на те саме число, міняти знаки і переводити члени з однієї частини в другу.

### 3. Закон Гесса та його наслідки

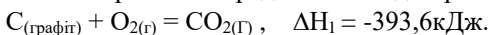
В основі термохімічних розрахунків лежить закон, який був сформульований Гессом у 1841 році:

**тепловий ефект реакції залежить від природи і стану вихідних і кінцевих речовин і не залежить від числа і характеру проміжних стадій при  $p = \text{const}$  або  $v = \text{const}$ .**

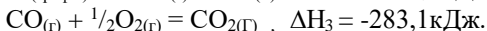
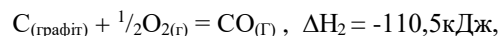
Цей закон є вираженням закону збереження енергії відносно хімічних реакцій.

Добування оксиду вуглецю (IV) здійснюється двома різними способами:

- при безпосередній взаємодії простих речовин за рівнянням:



- через проміжну стадію утворення CO і дальшого його згорання:



Відповідно до закону Гесса, тепловий ефект утворення  $CO_2$  з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення  $CO_2$  через проміжну стадію CO:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

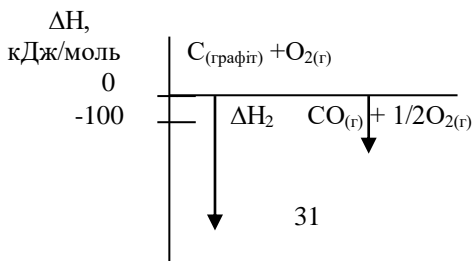
У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти  $\Delta H_1$  і  $\Delta H_3$ , а тепловий ефект  $\Delta H_2$  виміряти неможливо, оскільки згорання графіту до CO здійснюється дуже важко. Тому величину  $\Delta H_2$  можна розрахувати:

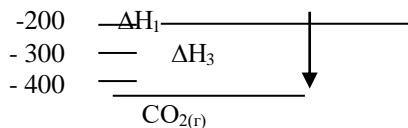
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,6 - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж.}$$

Із закону Гесса випливає висновок, що тепловий ефект оберненої реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції з протилежним знаком:

$$\Delta H_{\text{пр.}} = -\Delta H_{\text{обрн.}}$$

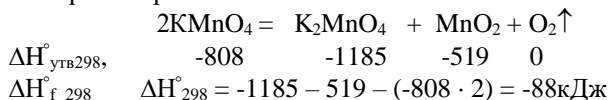
Закон Гесса можна представити так званою ентальпійною діаграмою. Різниця в рівнях ентальпії вихідних речовин, проміжних і кінцевих продуктів на діаграмі відповідає тепловим ефектам відповідних реакцій.





Отже, незалежно від шляху реакції при одних і тих же вихідних речовинах і кінцевих продуктах, при умові постійності тиску або об'єму, тепловий ефект реакції залишається незмінним.

Розглянемо спосіб розрахунку теплових ефектів на прикладі термічної дисоціації перманганату калію. Для цього необхідно написати рівняння реакції і вказати під кожним реагентом значення стандартних теплот утворення з простих речовин:

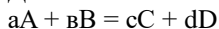


Із суми теплот утворення продуктів реакції необхідно вирахувати теплоти утворення вихідних речовин; отриманий результат є тепловим ефектом даної реакції.

Або в загальному випадку:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{утв. пр.}} - \sum \Delta H_{\text{утв. вих. р-н.}}$$

Для загальної схеми:



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

Наведене рівняння теплового балансу є математичною формою **першого наслідку** із закону Гесса:

Тепловий ефект реакції рівний сумі теплот утворення продуктів реакції за вирахуванням суми теплот утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Стандартна ентальпія згоряння  $\Delta H_{\text{зг.}}^\circ$  - це теплота, яка виділяється при повному згорянні 1 моль речовини в атмосфері кисню при 1 атм.

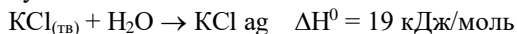
Тепловий ефект реакції між органічними речовинами рівний сумі теплот згоряння вихідних органічних речовин за вирахуванням суми теплот згоряння продуктів реакції.

Це є **другий наслідок закону Гесса**.

#### 4. Другий закон термодинаміки. Ентропія як функція невпорядкованості системи.

Реакцію, яка йде сама по собі (без допомоги ззовні), називають самочинною (самовільною).

Деякі самочинні реакції та процеси є ендотермічними. Наприклад: - розчинення KCl у H<sub>2</sub>O:



- плавлення льоду:  

$$\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} \quad \Delta H^0 = 6,0 \text{ кДж/моль}$$
- випаровування води:  

$$\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \quad \Delta H^0 = 44 \text{ кДж/моль}$$
- (розклад) дисоціація  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ :  

$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3_{(\text{тв})} \rightarrow 2\text{NH}_3_{(\text{г})} + \text{CO}_2_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}, \Delta H^0 = 68 \text{ кДж/моль}$$

Різниця ентальпії продуктів і реагентів не може бути єдиним фактором, який визначає можливість протікання реакції. Наведені приклади мають одну спільну рису – зростає неупорядкованість системи: порушується регулярність кристалічної решітки КСІ і виникає неупорядкований розподіл іонів у розчині; при випаровуванні води: асоціати молекул води замінюються окремими молекулами, які рухаються незалежно в газоподібному стані. Отже, всі ці самовільні зміни полягають у переході з впорядкованого стану у менш впорядкований.

Ступінь неупорядкованості в системі характеризують **ентропією**. Ентропію позначають  $S$ , стандартну ентропію  $S^0$ , а її зміну  $\Delta S^0$ .

При переході системи з більш впорядкованого у менш впорядкований стан ентропія зростає і  $\Delta S > 0$ .

Перехід системи з менш впорядкованого стану в більш впорядкований пов'язаний із зменшенням ентропії, і самовільне протікання подібного процесу важко уявити і малоімовірне ( $\Delta S < 0$ ).

Зрозуміло, що ентропія зростає при перетворенні твердих речовин у рідину, рідини в газ, а також при розчиненні речовин. У всіх цих випадках спостерігається зменшення порядку в розташуванні частинок системи. Навпаки, при конденсації, кристалізації ентропія речовин зменшується.

Імовірність різних станів речовини (газ, кристалічний, рідкий) можна описати як деяку певну властивість і кількісно виразити значенням ентропії  $S$  (в Дж/град.моль). Ентропія пов'язана з термодинамічною імовірністю реалізації даного стану системи **рівнянням Больцмана**:

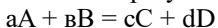
$$S = k \ln W,$$

де  $k$  – константа Больцмана, ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К)

$W$  – термодинамічна імовірність, або число можливих мікростанів, які можуть реалізуватись для даного макростану системи.

Ентропію, як і ентальпію речовини, відносять до певної кількості речовини і до певних умов: звичайно до температури 298 К (25°C) і тиску  $10^5$  Па (1атм). Ентропію в цих умовах позначають  $S^0_{298}$  і називають **стандартною ентропією**. Значення стандартних ентропій речовин, як і стандартних ентальпій наведені в довідниках у формі таблиць.

Значеннями ентропії речовин користуються для встановлення зміни ентропії системи в результаті відповідних процесів. Так, для хімічної реакції:

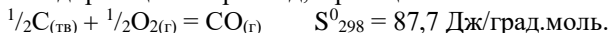


зміна ентропії системи буде

$$\Delta S = (dS_D + cS_C) - (aS_A + bS_B)$$

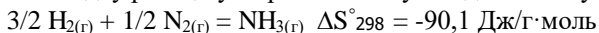
$$\text{або } \Delta S = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{вих.р.}}$$

Про зміну ентропії в хімічній реакції можна говорити по зміні об'єму системи в ході реакції. Наприклад, в реакції



Спостерігається збільшення об'єму системи в ході реакції ( $\Delta V > 0$ ), відповідно ентропія зростає  $\Delta S > 0$ .

У випадку реакції утворення аміаку з водню і азоту:



навпаки, об'єм системи зменшується ( $\Delta V < 0$ ) і відповідно, ентропія зменшується ( $\Delta S < 0$ ).

Ентропія сполуки  $S^{\circ}_{298}$  не рівна зміні ентропії, яка супроводжує реакцію утворення цієї сполуки з простих речовин ( $\Delta S^{\circ}_{298}$ ). Так, для реакції  $A + B = AB$ ,  $\Delta S^{\circ}_{\text{утвAB}} = S^{\circ}_{\text{AB}} - (S^{\circ}_{\text{A}} + S^{\circ}_{\text{B}})$ , оскільки у стандартних умовах  $S^{\circ}_{\text{A}}$  і  $S^{\circ}_{\text{B}}$  (значення ентропії простих речовин) не рівне нулю.

Намагання системи до зростання ентропії назвемо ентропійним фактором. Цей фактор проявляється тим сильніше, чим вища температура. Кількісно ентропійний фактор можна оцінити добутком  $T\Delta S$  і виразити в одиницях енергії (Дж).

$$dS > \delta Q/T,$$

де  $Q$  – кількість теплоти,  $T$  – температура.

Це є **другий закон термодинаміки**, сформульований німецьким вченим Клаузіусом і англійським фізиком Томсоном в середині XIX століття: “Теплота не може самовільно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого без яких-небудь змін в зовнішньому середовищі.”

Намагання системи до пониження потенціальної енергії називають енергетичним або ентальпійним фактором. Кількісно ця тенденція виражається через тепловий ефект процесу, тобто значенням  $\Delta H$ .

## **6. Енергія Гіббса як критерій самочинного протікання хімічних реакцій та термодинамічної стійкості хімічних сполук.**

Самочинно, тобто без затрати роботи ззовні, система може переходити лише з менш стійкого стану в більш стійкий. З розглянутого вище впливає, що в хімічних процесах одночасно діють дві тенденції:

- намагання частинок об'єднатися міцними зв'язками у більш складні частинки, що зменшує ентальпію системи;
- намагання частинок роз'єднатися, що збільшує ентропію.

Іншими словами, проявляється дія двох протилежних факторів - ентальпійного й ентропійного. Сумарний ефект цих двох протилежних тенденцій у процесах, які протікають при постійному тиску і температурі, виражає зміна енергії Гіббса (або ізобарно-ізотермічний потенціал або вільна енергія Гіббса):

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

Характер зміни енергії Гіббса дозволяє говорити про принципову можливість або неможливість здійснення процесу. Умовою принципової можливості процесу є нерівність  $\Delta G < 0$ .

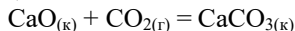
Іншими словами, самовільно відбуваються реакції, якщо енергія Гіббса у вихідному стані системи більша, ніж в кінцевому.

Збільшення енергії Гіббса  $\Delta G > 0$  свідчить про неможливість самовільного здійснення процесу в даних умовах.

Коли  $\Delta G = 0$ , система перебуває в стані рівноваги.

Згідно з рівнянням  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  самочинному протіканню процесу сприяє зменшення ентальпії і збільшення ентропії системи, тобто коли  $\Delta H < 0$  та  $\Delta S > 0$ .

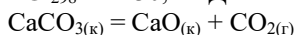
При інших поєднаннях характеру змін  $H$  і  $S$  можливість процесу визначається або ентальпійним або ентропійним факторами. Розглянемо такі дві реакції:



$$\Delta H^0_{298} = -177,88 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S^0_{298} = -160,48 \text{ Дж/град.моль}$$

$$\Delta G^0_{298} = -130,22 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^0_{298} = 177,88 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S^0_{298} = 160,48 \text{ Дж/град.моль}$$

$$\Delta G^0_{1500} = -62,84 \text{ кДж/моль}$$

Перша реакція екзотермічна, проходить із зменшенням об'єму. Можливість її ( $\Delta G < 0$ ) визначається дією ентальпійного фактора, який перекриває протидію ентропійного фактора (за абс. значенням  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ).

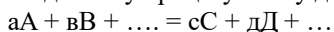
Друга реакція ендотермічна, але проходить із збільшенням об'єму. Можливість цієї реакції ( $\Delta G < 0$ ), навпаки, визначається ентропійним фактором. При високій температурі ентропійний фактор перекриває ентальпійний фактор, (тобто  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ ) і реакція відбувається самочинно.

Згідно з рівнянням  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , вплив температури на вільну енергію Гіббса визначається знаком і величиною  $\Delta S$ .

Для реакції утворення кальцій карбонату, яка має  $\Delta S > 0$ , підвищення температури приводить до  $\Delta G < 0$  і збільшенню негативного значення  $\Delta G$ . Для реакції розкладу кальцій карбонату, яка має  $\Delta S < 0$ , з підвищенням температури негативне значення  $\Delta G$  зменшується; при відповідній температурі  $\Delta G$  набуває позитивного значення і тоді реакція повинна проходити в зворотньому напрямку. При температурі  $> 500^\circ\text{C}$ .

Під стандартною енергією Гіббса утворення  $\Delta G^\circ_{\text{утв.}}$ , <sub>298</sub> розуміють зміну енергії Гіббса при реакції утворення 1 моля речовини, яка знаходиться в стандартних умовах, з простих речовин, кожна з яких також перебуває у стандартних умовах.

Стандартні енергії Гіббса, як і зміна ентальпії та ентропії системи, не залежить від шляху процесу. Тому для процесу:



Зміна стандартної енергії Гіббса  $\Delta G^\circ$  рівна різниці між сумою стандартних енергій Гіббса утворення продуктів реакції і сумою стандартних енергій Гіббса утворення вихідних речовин:

$$\Delta G^\circ = (d \Delta G^\circ_{\text{утв.Д}} + c \Delta G^\circ_{\text{утв.С}} + \dots) - (a \Delta G^\circ_{\text{утв.А}} + b \Delta G^\circ_{\text{утв.В}} + \dots)$$

або

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{утв.прод.}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{утв.вих.}}$$

Вільна енергія Гіббса утворення може служити і критерієм термодинамічної стійкості сполук. Позитивні значення її вказують на термодинамічну нестійкість, тобто на можливість швидкого перетворення в інші форми цієї ж сполуки або в інші сполуки.

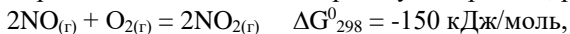
## ЛЕКЦІЯ №5

### ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА

1. Швидкість реакції. Закон діючих мас.
2. Енергія активації. Теорія активних зіткнень молекул та перехідного стану.
3. Гомогенний і гетерогенний каталіз.
4. Хімічна рівновага.
5. Принцип Ле-Шательє.

#### 1. Швидкість реакції. Закон діючих мас.

Одне із завдань хімії – встановити зв'язок між будовою, енергетичними характеристиками хімічних зв'язків і реакційною здатністю речовин, вивчити вплив різних факторів на швидкість і механізм хімічних реакцій. Про принципову неможливість процесу говорять по величині зміни енергії Гіббса системи. Однак, ця величина нічого не говорить про реальну можливість протікання реакції в даних конкретних умовах, не дає ніякого уявлення про швидкість і механізм процесу. Наприклад, реакція:



проходить швидко при кімнатній температурі. Тоді, як:



яка характеризується значно більшим зменшенням енергії Гіббса, в звичайних умовах, практично не відбувається. Суміш водню з киснем зберігається при кімнатній температурі без помітної взаємодії достатньо довгий час, тоді як в присутності каталізатора або при 700°C ( $\Delta G_{1000} = -495,3$  кДж/моль) процес відбувається майже миттєво (з вибухом).

Отже, для повного опису хімічної реакції необхідно знати закономірності її протікання в часі, тобто, її швидкість і детальний механізм.

***Швидкість і механізм хімічних перетворень вивчає хімічна кінетика.***

Реакції можуть бути гомогенними і гетерогенними. Гомогенні реакції проходять в однорідному середовищі (наприклад, в газовій фазі або в рідкій фазі – у розчині, в твердій фазі – при отриманні інтерметалічних сполук).

Гетерогенні реакції проходять у неоднорідному середовищі – між речовинами, які знаходяться в різних фазах (твердої і рідкої, газова і рідина і т.д.).

Отже, гомогенні реакції відбуваються рівномірно в усьому об'ємі, заповненому реагентами, а гетерогенні – тільки на поверхні розділу фаз.

**Швидкістю хімічної реакції називають число елементарних актів реакції, які відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (у випадку гомогенних реакцій) або на одиницю площі поверхні розділу фаз (у випадку гетерогенної реакції).**

Швидкість реакції у гомогенному середовищі, звичайно характеризують зміною концентрації якого-небудь з вихідних або кінцевих

продуктів реакції в одиницю часу і найчастіше виражають в **моль/см<sup>3</sup>·хв** (можуть бути інші розмірності моль/л·хв).

Про швидкість реакції можна говорити і за швидкістю зміни якої-небудь властивості системи, наприклад, забарвлення, електричної провідності, тиску, спектра і т.д.

Якщо в моменти  $\tau_1$  і  $\tau_2$  концентрації одного з вихідних речовин рівні  $C_1$  і  $C_2$ , то середню швидкість  $v$  в інтервалі часу  $\tau_1$  і  $\tau_2$  можна подати так:

$$v = (c_1 - c_2) / (\tau_1 - \tau_2) = -\Delta c / \Delta t.$$

Оскільки йдеться про зменшення концентрації вихідної речовини, то зміна концентрації в цьому випадку береться із знаком "мінус".

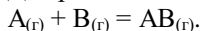
Швидкість хімічних реакцій залежить від:

- природи реагуючих речовин;
- концентрацій реагуючих речовин;
- температури;
- наявності каталізатора;
- деяких зовнішніх факторів.

Швидкість гомогенних реакцій залежить від числа зіткнень за одиницю часу в одиниці об'єму. Імовірність одночасного зіткнення взаємодіючих частинок в свою чергу пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Таким чином, **швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степенях, що є відповідними коефіцієнтами в рівнянні реакції.**

Ця закономірність має назву закону діючих мас (ЗДМ), його відкрив Бекетов (рос.) і Гульдберг та Вааге (норвез.).

Для реакції



Швидкість реакції виражається таким кінетичним рівнянням:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B,$$

де  $v$  - швидкість реакції,

$C_A$  і  $C_B$  – концентрації реагентів А і В,

$k$  – коефіцієнт пропорційності.

Коефіцієнт  $k$  називають **константою швидкості реакції**. Константа швидкості реакції рівна її швидкості, коли концентрації реагентів рівні одиниці.

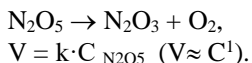
$$k = v, \text{ коли } C_A = C_B = 1 \text{ моль/л (моль/см}^3\text{)}.$$

Константа швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин і від температури. При сталій температурі вона є величина постійна і характеризує природу реагуючих речовин.

В елементарному акті реакції можуть приймати участь одна, дві або три молекули. За цією ознакою розрізняють: одномолекулярні, двомолекулярні і тримолекулярні реакції.

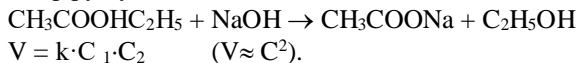
**Мономолекулярними** називають реакції, в яких елементарний хімічний акт представляє собою хімічне перетворення однієї молекули за

рахунок надлишку внутрімолекулярної енергії. Наприклад, термічна дисоціація  $N_2O_5$ :



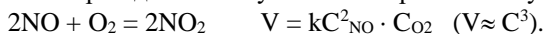
Такий спосіб опису характеризує реакції першого порядку, так як показник ступеня концентрації реагуючої речовини у виразі для швидкості реакції рівний 1.

**Бімолекулярними** називають реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні двох молекул, наприклад, реакція омилення складного ефіру лугом:



Цей спосіб запису характеризує реакції другого порядку, оскільки сума показників ступенів концентрацій у виразі для швидкості процесу рівна 2.

**Тримолекулярними** називають реакції, в яких елементарний акт здійснюється при одночасному зіткненні трьох молекул; наприклад:



Такий спосіб опису характеризує реакції третього порядку. Однак, імовірність потрійних зіткнень, тобто одночасне зіткнення 3 частинок, є мала, тому в більшості випадків мають місце реакції першого і другого порядків.

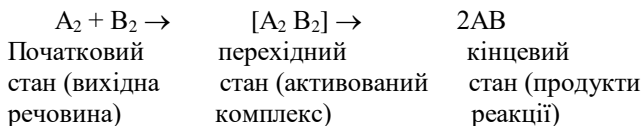
Складні процеси здійснюються як сукупність ряду послідовних і паралельних моно- і бімолекулярних реакцій.

## 2. Енергія активації. Теорія активних зіткнень молекул та перехідного стану.

Умовою електронного акту взаємодії є зіткнення частинок реагуючих речовин. Проте не кожне зіткнення може спричинити хімічну взаємодію. Справді, хімічна взаємодія передбачає перерозділ електронної густини, утворення нових хімічних зв'язків і перегрупування атомів. Отже, крім зіткнення енергія реагуючих частинок має бути більшою за енергію відштовхування (енергетичний бар'єр) між їхніми електронними оболонками.

Наявність енергетичного бар'єру приводить до того, що багато хімічних реакцій, перебіг яких цілком можливий, самовільно не починаються. Наприклад, вугілля, нафта не займаються самовільно на повітрі, хоча взагалі можуть горіти; синтез води з простих речовин при  $20^\circ C$  здійснити практично неможливо. Але нагрівання значно прискорює протікання цих хімічних реакцій. Отже, при підвищених температурах реагуючі молекули вже володіють такою енергією, що можуть подолати енергетичний бар'єр і вступити в хімічну взаємодію.

Реакціоздатну систему можна характеризувати трьома послідовно змінюючими одне одного станами: [початковий]→[перехідний]→[кінцевий]. Для реакції взаємодії газоподібних  $A_2$  і  $B_2$ :



Перехідний стан системи характеризує і відповідає утворенню так званого активованого комплексу ( $A_2 B_2$ ). В цьому комплексі відбувається перерозподіл електронної густини між атомами: зв'язку АВ починають утворюватися одночасно з розривом зв'язків А – А і В – В. В активованому комплексі є об'єднанні “напівзруйновані” молекули  $A_2$  і  $B_2$  і “напівутворені” молекули АВ. Активований комплекс існує дуже короткий час ( $\sim 10^{-13}$ с). Його розпад дає або  $A_2$  і  $B_2$  або АВ – молекули.

Утворення активованого комплексу вимагає затрати енергії. Тільки активні молекули можуть його утворювати.

Енергія, яка необхідна для переходу речовини в стан активованого комплексу називається енергією активації ( $E_a$ ).

Енергія активованого комплексу є більша від енергій початкового і кінцевого станів. Таким чином, енергія активації – це своєрідний енергетичний бар'єр, який відділяє вихідні речовини від продуктів реакції. Витрачена на активацію молекул енергія потім, при утворенні продуктів реакції, повністю або частково виділяється. Якщо в результаті розпаду активованого комплексу виділиться енергії більше, ніж це необхідно для активування молекул, то реакція екзотермічна, в протилежному випадку – ендотермічна.

Енергетичні бар'єри обмежують протікання реакцій. Саме тому деякі процеси затримуються і не протікають.

Вплив температури й енергії активації на швидкість хімічних реакцій можна виразити за допомогою залежності констант швидкості реакції  $k$  від температури  $T$  і енергії активації  $\Delta E_{\text{акт}}$  (рівняння Арреніуса):

$$k = A \cdot e^{-\Delta E_{\text{акт}}/RT}$$

$A$  – множник Арреніуса пропорційний числу зіткнень молекул.

Якщо концентрації речовин рівні одиниці, то  $V = k \cdot C_1 \cdot C_2 \dots$   $V = A \cdot e^{-\Delta E_{\text{акт}}/RT}$

Рівняння Арреніуса можна застосувати до запису залежності швидкості реакції від температури.

Залежність швидкості хімічної реакції від температури можна виразити емпіричним **правилом Вант-Гоффа**: *при підвищенні температури на кожні 10°C швидкість реакції збільшується приблизно в 2 – 4рази*:

$$V_2/V_1 = \gamma^{(t_2-t_1)/10},$$

де  $V_2$  і  $V_1$  – швидкості реакцій при температурі  $t_2$  і  $t_1$  відповідно;  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції ( $\gamma = 2 \dots 4$ ).

Це рівняння є приблизним, оскільки швидкість реакції залежить від енергії активації, а вона теж залежить від температури.

### 3. Гомогенний і гетерогенний каталіз.

**Каталізатори** – це речовини, які змінюють швидкість реакції за рахунок участі у проміжній хімічній взаємодії з компонентами реакції, але які відновлюються після кожного циклу проміжної взаємодії і незмінним залишається їх хімічний склад.

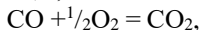
**Каталіз** – явище зміни швидкості реакції (збільшення  $V$ ) під дією каталізаторів.

Реакції, які проходять під дією каталізаторів, називають каталітичними.

Каталізаторами можуть бути речовини в стані атомів, молекул, іонів або поверхні розділу фаз, які взаємодіють з вихідними хімічними сполуками, різко змінюють швидкість реакції і виділяються на наступних стадіях в хімічно-незміненому вигляді.

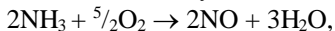
Речовини, які сповільнюють реакцію (збільшують  $E_a$ ), називають **інгібіторами**.

Каталіз може бути **гомогенним**, якщо реагуючі речовини і каталізатор перебувають в одній фазі. Прикладом гомогенного каталізу може бути реакція,

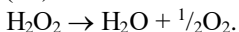


яка йде при високих температурах і різко зростає в присутності невеликих домішок парів води.

Каталіз називають **гетерогенним**, якщо реагуючі речовини і каталізатор перебувають в різних фазах і мають границю розділу, наприклад процеси окислення аміаку на платиновому каталізаторі:



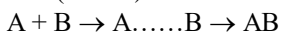
або розклад пероксиду водню в присутності твердого оксиду мангану (IV):



Каталітична активність різних каталізаторів може різко змінюватися у присутності деяких речовин іншої хімічної природи, які самі не є каталізаторами, але різко збільшують його каталітичну активність – такі речовини називають **проторами** або **активаторами**. Наприклад, каталітична активність твердого оксиду  $\text{V}_2\text{O}_5$  у відношенні реакції окислення  $\text{SO}_2$  в сотні раз зростає в присутності сульфатів лужних металів.

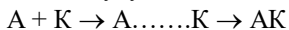
Речовини, які самі не є каталізаторами, але які знижують їх каталітичну активність, називаються каталітичними отрутами. Так, для процесу окислення  $\text{SO}_2$  в сірчанокиислому виробництві каталітичною отрутою є малі кількості сполук миш'яку.

Збільшення швидкості каталітичної реакції пов'язане із зменшенням енергій активації нового шляху реакції. Розглянемо це на прикладі. Припустимо, що між речовинами А і В можлива взаємодія з утворенням сполуки АВ ( $\Delta G < 0$ ):



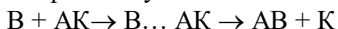
### Активований комплекс

Але через високу енергію активації ця реакція протікає з дуже малою, практично рівною нулю швидкістю. Нехай, знайдено речовину К – каталізатор, яка легко вступає у взаємодію з А (внаслідок іншої природи реагуючих речовин, а отже, з іншою (меншою) енергією активації), утворюючи сполуку АК:



Активований комплекс

У свою чергу сполука АК легко вступає в реакцію з речовиною В (знову ж таки в силу іншої природи речовин і малої енергії активації), утворюючи речовину АВ і К:



Активований комплекс

Отже, каталізатор залишився незмінним.

Вплив каталізатора на зниження  $E_a$  процесу можна проілюструвати наступними даними для реакції розпаду йодиду водню  $2HI = H_2 + I_2$ :

	$E_{a,K}$ Дж/моль
без каталізатора	168
Au	105
Pt	59

Оскільки в виразі для константи швидкості реакції енергія активації входить у негативний (від’ємний) показник степеня, то навіть невелике зменшення енергії активації викликає швидке збільшення швидкості реакції.

Широке застосування в хімічній промисловості знаходить гетерогенний каталіз. При гетерогенному каталізі реакція протікає на поверхні каталізатора. Тому, активність каталізатора залежить від величини і властивостей його поверхні. Для того, щоб мати велику “розвинуту” поверхню, каталізатор повинен володіти пористою структурою або перебувати в дрібнодисперсному стані. При практичному застосуванні каталізатор частіше всього наносять на носій, який має пористу структуру (пемза, азбест і т.д.). Як і при гомогенному, при гетерогенному каталізі реакція протікає через утворення активних проміжних сполук. Але вже ці сполуки представляють собою поверхневі сполуки каталізатора з реагуючими речовинами. Проходячи через ряд стадій, в яких беруть участь ці проміжні сполуки, реакція закінчується утворенням кінцевих продуктів, а каталізатор не витрачається.

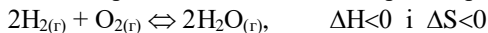
Як приклад, гетерогеннокаталітичних реакцій можна вказати на окислення  $SO_2$  в  $SO_3$  при контактному способі виробництва сірчаної кислоти ( $V_2O_5$  з  $K_2SO_4$ ); синтез аміаку з азоту і водню (Fe, Mo, Os); гідратування і дегідратування  $C = C \rightleftharpoons CH - CH$  (оксиди і сульфідні перехідних металів).

Велику роль відіграє каталіз в біологічних системах. Більшість хімічних реакцій, які проходять при засвоєнні їжі, в крові і в клітинах тварин і людини є каталітичними реакціями. Каталізатори у цьому випадку називають

**ферментами** (їх ще називають ензимами), вони представляють собою прості або складні білки.

#### 4. Хімічна рівновага.

Більшість хімічних реакцій протікає оборотно, тобто одночасно в протилежних напрямках. Розглянемо оборотно реакцію:



Протікання реакції в прямому напрямку супроводжується виділенням теплоти ( $\Delta\text{H} < 0$ ) і зменшенням ентропії ( $\Delta\text{S} > 0$ ). Отже, рушійною силою цього процесу є ентальпійний фактор ( $\Delta\text{G} = \Delta\text{H} - \text{T}\Delta\text{S}$ ).

Протікання реакції у зворотньому напрямку супроводжується поглинанням тепла ( $\Delta\text{H} > 0$ ) і зростанням ентропії ( $\Delta\text{S} > 0$ ). Отже, рушійною силою цього процесу є ентропійний фактор.

Уявимо собі, що при  $2000^\circ\text{C}$  і  $p = 1\text{атм}$  в закритій посудині маємо суміш  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2$ . Проходить утворення парів  $\text{H}_2\text{O}$ . Протікання цієї реакції забезпечує ентальпійний фактор ( $\Delta\text{H}$ ). Але з появою води починається її розклад і починає діяти ентропійний фактор – частина води розкладається.

Спочатку ентальпійний фактор домінує над ентропійним. Але з часом дія цих протилежних факторів зрівноважується і  $\Delta\text{H} = \text{T}\Delta\text{S}$ , а тому  $\Delta\text{G} = 0$ . Наступає **хімічна рівновага. У стані хімічної рівноваги швидкість прямої реакції рівна швидкості зворотньої реакції.**

Концентрації речовин (вихідних і продуктів) у стані рівноваги залишаються незмінними і називаються рівноважними.

Для загальної реакції  $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$  в момент хімічної рівноваги швидкість прямої і зворотньої реакції однакові і можна записати:

$$V_{\text{пр}} = k_1 \cdot [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

$$V_{\text{зв}} = k_2 \cdot [\text{C}]^c [\text{D}]^d$$

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{зв}}$$

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

$$k_1 \cdot [\text{A}]^a [\text{B}]^b / k_2 \cdot [\text{C}]^c [\text{D}]^d$$

При даній температурі константи швидкості  $k_1$  і  $k_2$  є величини сталі, тому їх відношення  $K = k_1 / k_2$  – теж величина стала і називається **константа хімічної рівноваги.**

У вираз константи хімічної рівноваги, як і у вираз константи швидкості, концентрації входять у степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції; в чисельнику записують концентрації продуктів реакції, а у знаменнику – концентрації реагуючих речовин, причому беруть рівноважні концентрації.

Константа хімічної рівноваги показує, що в момент рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій реагуючих речовин є величиною сталою при  $T = \text{const}$ . Тобто, незалежно від початкових концентрацій рівновага в системі встановлюється завжди при тому самому співвідношенні концентрацій продуктів реакції і реагуючих речовин.

Отже, константа хімічної рівноваги залежить від:

1. Температури;
2. Природи реагуючих речовин.

Константа рівноваги зв'язана із зміною стандартної енергії Гіббса хімічної реакції:

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

Оскільки,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$ ,

то після деяких перетворень отримуємо:

$$K = e^{-\Delta H^\circ/RT} e^{\Delta S^\circ/R}$$

З цього рівняння видно, що константа рівноваги є дуже чутлива до зміни температури.

Залежність константи рівноваги від ентальпійного й ентропійного факторів свідчить про вплив на її значення природи реагентів.

Великим негативним значенням  $\Delta G^\circ \ll 0$  відповідають великі значення  $K$  ( $K \gg 1$ ), тобто, в рівноважній суміші переважають продукти взаємодії. При великих позитивних значеннях  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta G^\circ \gg 0$ ) в рівноважній суміші переважають вихідні реагенти ( $K \ll 1$ ).

Поруч з оборотними хімічними процесами є й необоротні реакції.

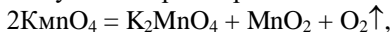
**Необоротні хімічними реакціями** називаються реакції, які відбуваються лише в одному напрямку.

З погляду термодинаміки, відповідно до рівняння для енергії Гіббса

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

необоротні процеси відбуваються із зменшенням ентальпії ( $-\Delta H$ ) і збільшенням ентропії ( $+\Delta S$ ). Це означає, що енергія Гіббса  $\Delta G$  за будь-яких умов (концентрація реагуючих речовин і температура) завжди матиме від'ємне значення і реакція відбувається тільки в одному напрямку.

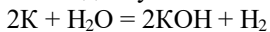
До необоротних реакцій належать, наприклад, реакції розкладання перманганату калію при нагріванні:



розкладання бертолетової солі:



взаємодія лужних металів з водою:



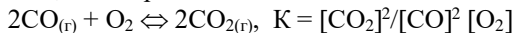
та багато інших процесів.

## 5. Принцип Ле-Шательє.

Стан хімічної рівноваги зберігається в даних умовах будь-який час. Проте при зміні умов рівновага порушується. Вплив, який чинить на рівноважну систему будь-яка зовнішня дія (зміна концентрації, тиску чи температури) можна передбачити користуючись **принципом Ле-Шательє** (принцип рухомої рівноваги):

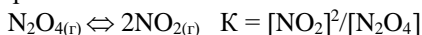
**Якщо на систему, яка знаходиться в стані рівноваги, ззовні чиниться дія, то рівновага зміщується в напрямку, який послаблює цю дію.**

1. Так, згідно з принципом Ле-Шательє, введення в рівноважну систему додаткових кількостей якого-небудь реагенту викликає зсув рівноваги в тому напрямку, при якому концентрація цієї речовини зменшується і відповідно зростає концентрація продуктів її взаємодії. Припустимо, що до рівноважної системи:



додали кисень. Це викликає посилення процесу утворення оксиду вуглецю (IV). Цей процес буде продовжуватися доти, доки система не набуде стану рівноваги. В цьому новому стані хімічної рівноваги концентрації (парціальні тиски) всіх речовин відмінні від початкових, але співвідношення між ними (K) залишиться таким же. Таким чином, в системі, яка перебуває в рівновазі, не можна змінити концентрацію якого-небудь з реагентів, не викликаючи зміни концентрації всіх інших учасників системи.

2. Зміна тиску впливає на стан рівноваги в тих випадках, коли реакція супроводжується зміною об'єму системи. Згідно з принципом Ле-Шательє, підвищення тиску зсуває хімічну рівновагу в сторону реакції, яка йде із зменшенням об'єму. При пониженні тиску проявляється зворотня залежність. Так, для рівноважної системи:



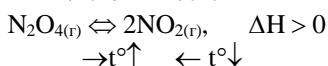
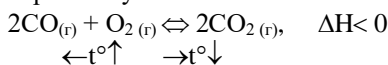
підвищення рівноваги зміщує рівновагу в бік перетворення  $\text{NO}_2$  в  $\text{N}_2\text{O}_4$ , тобто в сторону зменшення кількості об'ємів.

3. В стані хімічної рівноваги  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$ , тобто  $\Delta H = T \Delta S$ , тому зміна температури приводить до зміни  $\Delta H$ . При підвищенні температури в системі посилюється дія ентропійного фактора ( $T \Delta S > 0$ ), тобто посилюється ендотермічний процес.

При пониженні температури, роль ентропійного фактора зменшується і стає помітним екзотермічний процес.

Згідно з принципом Ле-Шательє, підвищення температури викликає зміщення рівноваги в напрямку того з процесів, протікання якого супроводжується поглинанням теплоти; пониження температури викликає зміщення рівноваги в напрямку процесу, протікання якого супроводжується виділенням теплоти.

У розглянутих системах:



Вивчення хімічної рівноваги має велике значення як для теоретичних досліджень, так і для вирішення практичних задач. Визначаючи положення рівноваги для різних температур і тиску, можна вибрати найбільш сприятливі

умови проведення хімічного процесу: щоб досягався максимально можливий вихід продукту (зміщення хімічної рівноваги) при найбільшій швидкості процесу його утворення.

1. При підвищенні концентрації одного з компонентів реакції хімічна рівновага зсувається в бік реакції, що сприяє використанню цього компоненту.

2. При підвищенні температури хімічна рівновага зсувається в бік ендотермічної реакції, а при пониженні температури – в напрямку екзотермічної реакції.

3. При підвищенні тиску хімічна рівновага зсувається в напрямку зменшення об'єму системи; при пониженні тиску – в напрямку збільшення об'єму системи. Якщо об'єм системи при реакції не змінюється, то тиск не впливатиме на стан рівноваги.

## ЛЕКЦІЯ №6

### ВЧЕННЯ ПРО РОЗЧИНИ. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

1. Основні положення. Типи розчинів.
2. Вода як найбільш поширений розчинник.
3. Хімічна взаємодія компонентів при утворенні розчинів.
4. Розчинність.
5. Осмос і осмотичний тиск в розчинах неелектролітів.
6. Закони Рауля.
7. Теорія електролітичної дисоціації.
8. Ступінь і константа дисоціації.

#### 1. Основні положення. Типи розчинів.

Якщо речовина (дисперсна фаза) диспергована до розмірів молекул або іонів (менш ніж 1нм), утворюється гомогенна система – істинний розчин, або просто розчин. У розчинах між дисперговою речовиною і дисперсійним середовищем (розчинником) немає поверхні поділу і тому розчин є гомогенною системою. Відсутність поверхні поділу зумовлює також високу стійкість розчинів, чого не можна сказати про гетерогенні системи (суспензії, емульсії, колоїдні розчини), в яких є поверхні поділу і які є гетерогенними системами. Протягом тривалого часу розчини не розділяються на складові компоненти.

Отже, розчин – *гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка складається з двох або більше компонентів.*

Залежно від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника (дисперсійного середовища) розчини бувають: газоподібні, тверді, рідкі.

Газоподібні розчини – це суміші газів.

Гомогенні тверді розчини можуть утворювати солі, метали або оксиди. Як і в індивідуальних кристалічних речовинах, в твердих розчинах атоми, іони або молекули утримуються в кристалічній решітці силами міжатомної, міжіонної або міжмолекулярної взаємодії. Так, твердий розчин Ag – Au утворюється при кристалізації рідкого сплаву цих металів; при одночасній кристалізації з водного розчину або з розплаву утворюються змішані кристали KCl – KBr.

Рідкі розчини утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин у дисперсійному середовищі (розчиннику). Цей тип розчинів, які належать до рідких однофазних систем, є найважливішим, оскільки більшість біологічних, геологічних і хімічних процесів відбуваються за участю рідких розчинів. Велике значення мають розчини в будівельній справі, технології напівпровідників, різних галузях науки, техніки і промисловості.

Незалежно від вмісту розчиненої речовини за **розчинник** вважають той компонент розчину, агрегатний стан якого не змінюється.

## 2. Вода як найбільш поширений розчинник.

Вода – найбільш поширена речовина на Землі. Природна вода не буває абсолютно чистою. Найбільш чистою є дощова вода, але й вона містить незначні кількості різних домішок, які захоплює з повітря. Кількість домішок в прісних водах лежить в межах 0,01 до 0,1%. Морська вода містить 3,5% розчинених речовин, головну масу яких складає NaCl.

Природна вода містить солі Ca і Mg ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) і є жорсткою.

**Жорсткість води визначається сумарною концентрацією іонів кальцію і магнію в мілімолях на літр (ммоль/л) або ммоль/кг.**

Вода з твердістю менше 2ммоль/л називається м'якою, від 2 до 10 – середньою і більше 10 – жорсткою.

Жорсткість води поділяють на:

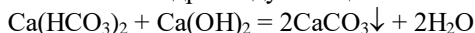
- тимчасову (карбонатну);
- постійну (некарбонатну).

Тимчасова жорсткість води зумовлена присутністю у воді гідрокарбонатів, а постійна – хлоридів, сульфатів кальцію і магнію.

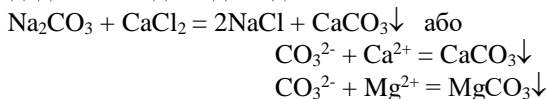
При кип'ятінні води гідрокарбонати розкладаються і тимчасова жорсткість усувається:



Карбонатну жорсткість можна усунути і додаванням до неї строго визначеної кількості гідроксиду кальцію або вапняного молока:



Постійна жорсткість води в обох випадках залишиться. Її можна усунути додаванням до води соди:



Постійна і тимчасова жорсткість усувається також при пропусканні води через катіонообмінник.

Всі розчинені речовини можна видалити з води шляхом перегонки (дистиляції).

### **Фізичні властивості води.**

Молекули води утворюють асоціати за рахунок водневих зв'язків, які частково зберігаються навіть у газоподібному стані. Це є причиною ряду аномальних властивостей води.

Густина води при переході її з твердого стану в рідкий не зменшується, як майже у всіх інших речовин, а зростає. При нагріванні води від 0 до 4°C густина її також зростає. Так при 4°C вода має максимальну густину і лише при подальшому нагріванні її густина зменшується.

Максимальна густина води – 1 г/см<sup>3</sup> при температурі 4 оС, густина льоду – 0,9 г/см<sup>3</sup> (тому лід на поверхні водоймища захищає його від глибокого промерзання).

Вода має високе значення діелектричної проникності ( $\epsilon=80$ ), тому є одним з найкращих розчинників для багатьох речовин.

Вода має найвищу теплоємність, що аномально змінюється з температурою, грає роль теплового регулятора планети. Високий поверхневий натяг та здатність змочувати лежать в основі капілярних явищ.

### **3.Хімічна взаємодія компонентів при утворенні розчинів.**

Фізична теорія розчинів (Я. Вант-Гофф і С. Арреніус) розглядає процес розчинення як простий розподіл (диспергування) однієї речовини у всьому об'ємі іншої, а отже, властивості розчинів мають залежати лише від концентрації розчиненої речовини. За фізичною теорією розчинник – це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені часточки розчиненої речовини.

Але, насправді, властивості розчинених речовин відрізнялися від хімічних властивостей цих же речовин у твердому стані.

Виникає хімічна теорія розчинів (Д.І.Менделєєв), головна ідея цієї теорії припускає хімічну взаємодію компонентів розчину і утворення неміцних і частково дисоційованих сполук між розчиненою речовиною і розчинником. Такі сполуки називаються сольватами (гідратами), а процес їх утворення внаслідок взаємодії компонентів розчину – сольватацією (гідратацією). Терміни “гідрати” і “гідратація” застосовують, коли розчинником є вода.

Існування сольватів (гідратів) у розчині підтверджується виділенням відповідних сполук з речовин у вигляді кристалосольватів або кристалогідратів. Так, якщо розчинити у воді безводні солі, наприклад,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , то потім з розчину вони виділяються у вигляді кристалогідратів складу:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Про утворення сольватів або гідратів можна дізнатися за зовнішніми змінами, що відбуваються з розчинами, наприклад, за зміною об'єму при розчиненні спирту і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у воді; за зміною забарвлення розчину при розчиненні (білий  $\text{CuSO}_4$  утворює голубо-сині розчини, а синій безводний  $\text{CoCl}_2$  – рожеві розчини).

Внаслідок перебігу процесів сольватації або гідратації розчинення речовин у розчинниках супроводиться певним енергетичним ефектом. Зміна ентальпії при розчиненні одного моля речовини називається ентальпією розчинення цієї речовини у даному розчиннику. Тепловий ефект розчинення (екзо- чи ендотермічний) залежить від двох величин:

- енергії кристалічної решітки речовини;
- енергії взаємодії розчиненої речовини з молекулами розчинника (ентальпія сольватації).

Отже, існування в розчинах і твердому стані сольватів (гідратів), а також теплові ефекти, що супроводять процеси розчинення, свідчать про те, розчини є проміжним станом між механічними сумішами і хімічними сполуками.

#### 4. Розчинність.

Коли кристал вносять у рідину, в якій він може розчинятися, від його поверхні відриваються окремі молекули. Останні завдяки дифузії рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчинника. Відокремлення молекул від поверхні твердого тіла зумовлюється, з одного боку, їх власним коливальним рухом, а з другого боку - притягання з сторони молекул розчинника. Цей процес повинен би був продовжуватися до повного розчинення будь-якої кількості кристалів, якщо б одночасно не відбувався б зворотній процес – кристалізація. Молекули, які перейшли в розчин, вдаряючись у ще нерозчинені кристали речовин, знову притягуються кристалами і входять до їх складу. Цей перехід молекул з розчину у кристалічний стан буде тим інтенсивнішим, чим вище концентрація їх в розчині. А так, як остання в міру розчинення речовини зростає, то, нарешті, наступить такий момент, коли швидкість розчинення стає рівною швидкості кристалізації.

Тоді встановлюється динамічна рівновага, при якій за одиницю часу стільки ж молекул розчиняється, скільки і виділяється з розчину.

Розчин, який перебуває в рівновазі з речовиною, яка розчиняється називається **насиченим розчином**.

Кількісно розчинність визначають вмістом речовини (концентрацією) у насиченому розчині. Найчастіше розчинність визначають кількістю грамів речовини на 100г розчинника.

Якщо розчин містить менше розчиненої речовини, ніж потрібно для насичення, то такий розчин називається **ненасиченим розчином**. У ненасичених розчинах межа насичення не досягнута, але, змінюючи, наприклад, температуру розчину, можна її досягти.

Деякі речовини можуть утворювати так звані пересичені розчини, які при певній температурі містять більше розчиненої речовини, ніж це зумовлено межею розчинення. Проте на відміну від насичених розчинів, які є термодинамічно стабільними системами, пересичений розчин – нестійка система. Пересичені розчини утворюють такі солі, як сульфат і тіосульфат натрію:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Вивчення розчинності виявило наступні закономірності. Взаємне розчинення речовин відбувається тим легше, чим ближчі їх хімічні будови і характер (тип) зв'язку:

- речовини з іонними зв'язками добре розчинні в полярних розчинниках солі добре розчинні у розплавах солей та воді, але нерозчинні у (бензолі) неполярних розчинниках;
- речовини з полярними або з молекулами, які легко поляризуються, тим легше взаємно розчинні, чим ближчий характер їх

міжмолекулярних взаємодій (ацетон розчинний в ефірі і спирті; аміак у воді); неполярні і молекули, які важко поляризуються, добре розчинні одне в одному (рідкий азот в рідкому кисні);

- речовини з різним типом зв'язку і міжчастинкових взаємодій взаємно нерозчинні (метали нерозчинні у воді (за окремим винятком)) і органічних розчинниках.

## **5. Осмос і осмотичний тиск в розчинах неелектролітів.**

*Дифузія – процес самовільного вирівнювання концентрації розчину речовини.*

Дифузію можна спостерігати, якщо налити у скляний циліндр який-небудь забарвлений розчин, наприклад, розчин  $KMnO_4$ , а зверху нього обережно, щоб не викликати перемішування, додати води. Спочатку буде помітна різка межа, але поступово вона розмиватиметься; через деякий час розчинена речовина рівномірно розподілиться по всьому об'ємі розчину і вся рідина матиме однаковий колір.

У розглянутому прикладі часточки розчинника і розчиненої речовини дифундують у протилежних напрямках. Такий випадок називається *зустрічною*, або *двосторонньою дифузією*. Інакше буде тоді, коли між двома розчинами поставити перегородку, через яку розчинник може проходити, а розчинена речовина – не може. Такі перегородки, що отримали назву напівпроникних, існують у природі, а також їх можна виготовити штучно.

*Процес односторонньої дифузії молекул через напівпроникну перегородку називається осмосом.*

*Осмотичний тиск – це тиск, який чисельно дорівнює додатковому тиску, який необхідний для припинення осмосу.*

Вимірюючи гідростатичний тиск при такій рівновазі, можна тим самим визначити величину осмотичного тиску. Як показав Я. Г. Вант – Гофф (1885.), *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі перебувала в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.*

Вимірявши осмотичний тиск різних розчинів, встановили, що величина осмотичного тиску залежить від концентрації розчину і його температури, але не залежить від природи розчиненої речовини і розчинника.

У 1886 році Вант – Гофф показав, що осмотичний тиск розбавлених розчинів підлягає законам ідеальних газів Бойля – Маріотта і Гей – Люссака і що залежність осмотичного тиску від концентрації і температури розчину виражається рівнянням:

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

де  $P$  – осмотичний тиск розчину;

$C$  – молярна концентрація розчину;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – абсолютна температура розчину.

Осмотичний тиск має велике значення для життєдіяльності рослин і тварин, оскільки тканини їхніх клітин, зокрема мембрана, - це та сама напівпроникна перегородка рослинного або тваринного походження, а клітини наповнені водними розчинами різних речовин. Осмотичний тиск клітинного соку дорівнює 0,4 – 2,0 МПа. Якщо клітини рослини занурити у воду (або поливати рослину водою), то вода проникає в клітини, створюючи в них гідростатичний тиск, внаслідок чого рослина стає міцною і пружною (явище тургору). Навпаки, якщо занурити клітину в розчин, концентрація розчинених речовин в якому більша, ніж у клітині, то вода з останньої переходить у зовнішній розчин, а в клітині цитоплазма відшаровується від стінки клітини і клітина зморщується (явище плазмолізу). Тому рослин, в яких осмотичний тиск у клітинах кореневої системи дорівнює 0,2 – 0,4 МПа, не можуть рости на солонцевих ґрунтах, осмотичний тиск яких може дорівнювати 1,2 – 1,3 Мпа. Осмос зумовлює піднімання води і поживних речовин від кореневої системи по стовбурах дерев і стебел рослин. Усі процеси обміну речовин у клітинах пов'язані з явищем осмосу.

## 6. Закони Рауля.

Відомо, що при певній температурі тиск насиченої пари над кожною рідиною – величина стала. Це впливає з діаграми стану рідини. Розчинена речовина ускладнює випаровування розчинника внаслідок взаємодії молекул речовини і розчинника. Тому при сталій температурі тиск пари над розчином нелеткої речовини менший, ніж над розчинником, за винятком розчинів, в яких розчинена речовина є леткою ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  тощо). Отже, крива кипіння (яка показує значення тиску пари над розчином при певній температурі) розташована нижче, ніж крива кипіння чистого розчинника.

Зниження тиску пари над розчином (різниця між тиском насиченої пари розчинника і тиском насиченої пари розчину) тим більше, чим вища концентрація розчину.

У 1887 році фр. фізик Рауль, вивчаючи розчини різних нелетких рідин і речовин у твердому стані, установив закон, що зв'язує зниження тиску пари над розбавленими розчинами неелектролітів з концентрацією:

***Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини*** (тонометричний закон Рауля).

Математично закон Рауля можна записати так:

$$(P_0 - P)/P_0 = n/(N + n)$$

$n$  – число молів розчиненої речовини;

$N$  – число молів розчинника;

$n/(N + n)$  – мольна частка розчиненої речовини.

Індивідуальні речовини характеризуються певними температурами переходів з одного агрегатного стану в інший. Всяка рідина починає кипіти при  $t^\circ$ , при якій тиск її насиченої пари досягає величини зовнішнього тиску. Інакше стоїть справа з розчинами. Наявність розчиненої речовини зменшує

тиск пари розчинів, чим підвищує температуру кипіння і знижує температуру замерзання розчинника, і тим сильніше, чим більшу концентрацію має розчин.

Різниця між температурами кипіння розчину і чистого розчинника називається **підвищенням температури кипіння розчину ( $\Delta t_{\text{кип}}$ )**. Різниця між температурами замерзання чистого розчинника і розчину називається **зниженням температури замерзання розчину ( $\Delta t_{\text{зам}}$ )**.

Вивчаючи замерзання і кипіння розчинів, Рауль встановив, що для розбавлених розчинів неелектролітів підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання пропорційні концентрації розчину (другий закон Рауля):

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot m,$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot m.$$

Де  $m$  – моляльна концентрація розчину;

$E$  – ебуліоскопічна стала;

$K$  – кріоскопічна стала.

Отже, ебуліоскопічна і кріоскопічна сталі показують підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання одномоляльного розчину порівняно з температурами кипіння і замерзання чистого розчинника.

***Значення  $E$  і  $K$  сталих не залежить від концентрації і природирозчиненої речовини, а залежить лише від природи розчинника.***

Визначення молекулярних мас речовини за зниженням температури замерзання або підвищенням температури кипіння розчинів називається відповідно **кріоскопією (кріоскопічний метод)** і **ебуліоскопією (ебуліоскопічний метод)**. Ці методи використовуються для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів полімеризації й асоціації речовин у розчинах.

Властивість розчинів замерзати при більш низькій температурі, ніж температура замерзання чистого розчинника, широко використовують для приготування різних охолодних сумішей і розчинів з низькою температурою замерзання (антифризів), які застосовують у лабораторній техніці і промисловості. Для приготування охолоджених сумішей використовують хлориди натрію, амонію, магнію і калію, нітрати натрію й амонію та інші. Так, суміш 100г снігу і 33г NaCl замерзає при  $-21^{\circ}\text{C}$ , а суміш 100г снігу і 125г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – при  $-40,3^{\circ}\text{C}$ .

Антифризи  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , етиленгліколю і гліцерину залежно від масового співвідношення компонентів не замерзають від  $-15$  до  $-75^{\circ}\text{C}$  і нижче. Так, 66,7% -й водний розчин етиленгліколю замерзає при  $-75^{\circ}\text{C}$ .

Справедливість законів Рауля і Вант-Гоффа підтверджується результатами багатьох експериментів. Але є речовини, розчини яких дуже відхиляються від усіх розглянутих законів. До подібних речовин належать солі, кислоти, луги. Для них осмотичний тиск, зниження тиску пари, зміни

температур кипіння і змаерзання завжди більші, ніж це відповідає концентрації розчину. Та навіть для неелектролітів лінійна залежність фізичних властивостей розчинів від концентрації спостерігається лише для досить розбавлених розчинів, в яких взаємодії між молекулами речовин і розчинника практично немає. Такі розчини називаються *ідеальними*. Відхилення від ідеального стану у розчинах неелектролітів зростає із збільшенням їхньої концентрації, а в розчинах електролітів відхилення зростають із зменшенням концентрації розчину електроліту.

Експериментальні значення величин  $\Delta p$ ,  $P_{осм}$ ,  $\Delta t_{кип}$  і  $\Delta t_{зам}$  для розчинів електролітів більші за теоретично обчислені за відповідними законами Рауля, Вант-Гоффа. Тому для оцінки міри відхилення від ідеальних систем Я.Г. Вант-Гофф запропонував ввести так званий поправочний коефіцієнт – *ізотонічний коефіцієнт  $i$* , який є відношенням відповідних експериментальних значень величин  $\Delta p$ ,  $\Delta t_{кип}$ ,  $\Delta t_{зам}$  і  $P_{осм}$  до теоретично обчислених:

$$I = \frac{\Delta P_{експ}}{\Delta P_{теор}} = \frac{\Delta t_{кип\ експ}}{\Delta t_{кип\ теор}} = \frac{\Delta t_{зам\ експ}}{\Delta t_{зам\ теор}} = \frac{P_{осм\ експ}}{P_{осм\ теор}}$$

Отже, солі, кислоти й основи, розчиняючись у воді, створюють значно більший осмотичний тиск, ніж еквімолекулярні кількості всіх інших речовин.

Природно було б припустити, що в розчинах, які мають ненормально високий осмотичний тиск, молекули розчиненої речовини також розкладаються на якісь дрібніші частинки, так що загальне число частинок зростає. А оскільки осмотичний тиск залежить від числа частинок розчиненої речовини, що містяться в одиниці об'єму розчину, то із збільшенням цього числа він також збільшується. Таке припущення вперше висловив у 1887 році шведський вчений Арреніус. Гіпотеза Арреніуса про розпад молекул речовин – електролітів у розчинах на іони в розчинах в процесі розчинення лягла в основу теорії електролітичної дисоціації.

## 7. Теорія електролітичної дисоціації.

Речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм називаються *електролітами*; відповідно речовини, розплави чи розчини яких не проводять електричного струму називаються *неелектролітами*.

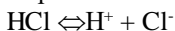
Електроліти - провідники другого роду, носіями електричного струму є іони: катіони й аніони, які існують у розчинах або розплавах електролітів. Metали-провідники першого роду, носіями електричного струму – електрони.

Вивчення властивостей розбавлених розчинів неелектролітів показало, що їхні властивості змінюються прямо пропорційно концентрації розчинів. Це і зрозуміло, адже в розбавлених розчинах між молекулами розчиненої речовини немає помітної взаємодії і тому їхні властивості залежать лише від відносного числа часточок речовини у розчині і не залежать від природи розчиненої речовини.

**Властивості розчинів, які залежать лише від їхньої концентрації і не залежать від природи розчиненої речовини, називаються колігативними.**

Згідно з положенням теорії Арреніуса при розчиненні у воді електроліти розпадаються на позитивно і негативно заряджені іони – **катіони**, до них належать іони металів і водню. Негативно заряджені іони називаються **аніонами**; до них належать іони кислотних залишків і гідроксильні іони. Як і молекули розчинника, іони в розчині перебувають у стані неупорядкованого теплового руху.

Процес електролітичної дисоціації зображають, користуючись хімічними рівняннями. Наприклад, дисоціація HCl виразиться рівнянням:



Основоположники теорії електролітичної дисоціації стверджували, що розчинена речовина і розчинник не взаємодіють. Як прихильник фізичної теорії розчинів, Арреніус припускав, що в розчині іони поведуть себе подібно до молекул газу і тому властивості розчиненої речовини можна описати газовими законами. Справді, в розбавлених розчинах, де взаємодія між іонами внаслідок значних відстаней між ними виявляється незначною мірою, майже не спостерігались відхилення від теоретично очікуваних величин. Так, ізотонічний коефіцієнт для розбавлених розчинів електролітів, які дисоціюють на два іони наближався до 2, що й передбачалося теорією. Проте, для концентрованих електролітів значення ізотонічного коефіцієнта значно менше, ніж 2, при збільшенні концентрації електроліту стають ще більш помітними відхилення значення ізотонічного коефіцієнта від теоретичної величини. Це свідчить про те, що із збільшенням концентрації розчину посилюється електростатична взаємодія між іонами і при цьому досягається деяка впорядкованість у розподілі іонів у розчині.

Теорії Арреніуса протистояла хімічна або гідратна теорія розчинів Менделєєва, в основі якої лежало уявлення про взаємодію розчиненої речовини з розчинником. Російський фізхімік І.О. Каблуков об'єднав фізичну і хімічну теорію розчинів і вперше висловив припущення про гідратацію іонів. Іони утворюють з водою (коли вода є розчинником) нестійкі сполуки – гідратовані іони. Отже, при розчиненні електролітів:

- Молекули розщеплюються на іони;
- Іони взаємодіють з молекулами розчинника.

При цьому обидва процеси – дисоціація і гідратація – відбуваються одночасно.

### **8. Ступінь дисоціації. Константа дисоціації.**

Коли б електроліти повністю дисоціювали на іони, то осмотичний тиск (й інші пропорційні йому величини) завжди був би в ціле число раз більший від значень, що спостерігаються в розчинах неелектролітів. Але ще Вант-Гофф установив, що коефіцієнт **I** виражається дробовими числами, які із розбавленням розчину зростають, наближаючись до цілих чисел.

Арреніус пояснив цей факт тим, що лише частина електроліту дисоціює в розчині на іони, і ввів поняття *ступеня дисоціації*.

*Ступенем дисоціації електроліту називається відношення числа його молекул, що розпалися в розчині на іони, до загального числа його молекул в розчині.*

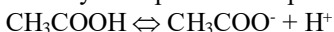
$$\alpha = C_{\text{дис}}/C_{\text{заг}}$$

$C_{\text{дис}}$  – число молів продисоційованого електроліту (моль/л);

$C_{\text{заг}}$  – загальна концентрація електроліту (моль/л).

З цього виразу видно, що  $0 < \alpha < 1$  (може бути виражений в процентах).

За величиною ступеня дисоціації 0,01 – 0,1 н розчинів усі електроліти поділяють на *сильні* і *слабкі*. До сильних електролітів належать електроліти, які у водних розчинах дисоційовані практично повністю. (Поняття ступеня дисоціації до них по суті і не може бути застосоване). Це більшість солей,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , та інші кислоти, гідроксиди лужних і лужноземельних металів. Слабкі електроліти дисоціюють частково. До них належать більшість органічних кислот,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  та інші. Характерною особливістю слабких електролітів є встановлення хімічної рівноваги між іонами і молекулами розчиненої речовини:



Із зменшенням концентрації розчину рівновага зміщується вправо, тобто дисоціація кислоти посилюється, а отже, збільшується ступінь електролітичної дисоціації.

Величина ступеня дисоціації залежить:

- хімічної природи речовини;
- концентрації розчину;
- природи розчинника.

Соляна кислота у воді – сильний електроліт, а в бензолі – слабкий, її розчин майже не проводить електричний струм.

Отже, поділ електролітів на сильні і слабкі є умовним і сила електроліту значною мірою залежить від природи розчинника і його діелектричної проникності.

*По суті, електролітом є не сама розчинена речовина, а тільки речовина і розчинник разом утворюють електролітичний розчин, який проводить електричний струм.*

Ступінь електролітичної дисоціації визначають експериментально за величиною ізотонічного коефіцієнта або вимірюванням електропровідності розчинів різних концентрацій.

$$\alpha = i - 1/n - 1.$$

Отже, якщо відомі експериментальні значення  $\Delta t_{\text{зам}}$ ,  $\Delta t_{\text{кип}}$ ,  $R_{\text{осм}}$ ,  $\Delta r$  розчину електроліту, то можна розрахувати ступінь його дисоціації.

Для рівноваги, яка встановлюється в розчині слабого електроліту між молекулами і іонами можна записати вираз константи рівноваги. Для дисоціації оцтової кислоти:



Константа рівноваги має вигляд:

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

**Константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабого електроліту, називається константою дисоціації.**

Вона характеризує здатність кислоти або основи розпадатися на іони: чим вище  $K$ , тим легше електроліт дисоціює.

Багатоосновні кислоти і багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто. У розчинах цих кислот встановлюються складні рівноваги, в яких беруть іони різного заряду.

Між константою і ступенем дисоціації є зв'язок, відомий як **закон розведення Оствальда**.

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

Це рівняння є математичним виразом закону розведення.

Якщо електроліт є дуже слабким, то  $\alpha \ll 1$ , тоді  $\lim(1 - \alpha) = 1$ , а закон розведення запишеться так:

$$K_{\text{дис}} = C \cdot \alpha^2 \text{ або}$$

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дис}} / C}$$

З останнього рівняння чітко впливає, що із **зменшенням концентрації електроліту ступінь його дисоціації зростає**.

Згідно з принципом Ле-Шатальє, введення в розчин слабого електроліту одноіонних іонів зменшує ступінь дисоціації електроліту, а розбавлення розчину збільшує ступінь дисоціації електроліту.

## ЛЕКЦІЯ № 7

### ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

1. Основні поняття.
2. Електродні потенціали та напрямок перебігу реакцій.
3. Стандартна зміна енергії Гіббса і стандартні окислювально-відновні електродні потенціали.
4. Рівняння окислювально-відновних реакцій і їх типи.
5. Електронна теорія окислювально-відновних реакцій.
6. Хімічні джерела струму.
7. Електроліз. Закони електролізу.

#### 1. Основні поняття.

Коли елемент перебуває у вільному стані – утворює просту речовину, - тоді рух електронів навколо всіх атомів цієї речовини відбувається однаково. Це справедливо для всіх простих речовин, незалежно від їхньої структури. Інакше стоїть справа у складних речовинах. Хімічні зв'язки між атомами різних елементів несиметричні; у молекулах складних речовин мають місце, як правило, полярні ковалентні зв'язки. В іонних сполуках ця нерівномірність розподілу електронів максимальна – при утворенні речовин з іонним зв'язком валентні електрони практично повністю переходять від атома одного елемента до атома другого.

Нерівномірність розподілу електронів між атомами в сполуках називається **окиснюваністю**.

Елемент, електрони якого зміщуються до атомів другого елемента (повністю у випадку іонного зв'язку або частково у випадку полярного), виявляє **позитивну окиснюваність**. Елемент, до атомів якого зміщуються електрони атома другого елемента, проявляє **негативну окиснюваність**.

**Число електронів, зміщених від одного атома певного елемента (при позитивній окиснюваності) або до атома певного елемента (при негативній окиснюваності), називається ступенем окиснення (СО).**

Ступінь окиснення – це умовний заряд, який мав би атом, коли б електрони всіх його зв'язків з іншими атомами були зміщені до більш електронегативного атома. Тобто, під ступенем окиснення розуміють електричний заряд атома, обчислення, виходячи з припущення, що дана сполука складається з іонів.

**Позитивний ступінь окиснення** визначається як кількість електронів, зміщених від даного атома.

**Негативний ступінь окиснення** дорівнює кількості зміщених електронів до даного атома.

Ступені окиснення позначають арабською цифрою із знаком “+” чи “-” перед цифрою розміщують їх вгорі над символом елемента, наприклад,  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+7}$ ,  $S^{-2}$ ,  $N^{-3}$ ,  $P^{+5}$ .

Ступені окиснення позначають також римськими цифрами в дужках і вказують їх після символів елементів або їхніх назв, наприклад, Mn(II), Co(III), фосфор (V), манган (VII).

Заряди іонів, на відміну від CO позначають арабською цифрою із знаком "+", "-" після цифри: Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>.

*Правила визначення CO:*

1. CO елементів в простих речовинах дорівнює нулю.  
Cl<sub>2</sub><sup>0</sup>, Br<sub>2</sub><sup>0</sup>, N<sub>2</sub><sup>0</sup>, Na<sup>0</sup>.

2. В іонних сполуках CO дорівнює заряду іона Cl<sup>-</sup> CO – 1, Na<sup>+</sup> CO +1.

3. Сума степенів окиснення всіх атомів або іонів, які входять до складу сполуки, рівна нулю. FeCl<sub>3</sub> +3+3·(-1) = 0

4. Сума CO всіх атомів в іоні дорівнює заряду іона. В SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> сума CO є -2: S(+6), O(-2): +6 +4 · (-2) = +6 -8 = - 2 і співпадає із зарядом іона.

5. Окремі елементи майже в усіх своїх сполуках проявляють один і той же ступінь окиснення. Такі елементи використовують, як еталонні при визначенні СТО інших елементів. До еталонних належать елементи: K, Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> Mg, Ca<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cl<sup>-</sup>, O<sup>-2</sup>

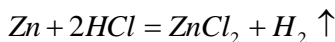
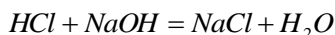
Щоб встановити CO елементів в сполуках, можна користуватися таблицею електронегативностей елементів. При цьому слід мати на увазі, що при утворенні хімічного зв'язку електрони зміщуються до атома більш електронегативного елемента. Так відносна електронегативність фосфору Р 2,2, а йоду 2,6, тому в сполуці PI<sub>3</sub> спільні електрони зміщені до атомів йоду і CO P<sup>+3</sup>I<sup>-3</sup>.

Поняття CO не слід ототожнювати з валентністю атомів навіть у тих випадках, коли їхні абсолютні значення випадково співпадають.

Валентність визначається числом зв'язків, якими даний атом сполучений з іншими, і тому не може мати знак "+" чи "-" чи дорівнювати нулю. Наприклад, CO (C) в CH<sub>4</sub>, HCOH, CH<sub>3</sub>OH і CO<sub>2</sub> відповідно дорівнюють -4, 0, -2 і +4, а валентність вуглецю у всіх сполуках = 4.

Всі хімічні реакції можна поділити на дві групи:

- Окиснюваність всіх елементів, що входять до складу реагуючих речовин, лишається незмінною;
- Окиснюваність одного чи кількох елементів змінюється.



Якщо в першій реакції (неутралізації) жоден елемент не змінює CO, то в другій CO Zn змінюється з 0 до +2, а H з +1 до 0.

**Реакції, які супроводяться зміною CO елементів, називаються окиснювально-відновними.**

Окиснювально-відновними називають процеси, в яких електрони переходять від атома одного елемента до атома другого елемента.

**Віддавання електронів, яке супроводиться підвищенням СО елемента, називається окисненням. Приєднання електронів, що супроводжується зниженням СО елемента, називається відновленням.**

Відновник  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + 1e$  окиснення

Окиснювач  $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$  відновлення

Речовина, до складу якої входить елемент, що окиснюється, називається **відновником**; а речовина, яка містить елемент, який відновлюється, - **окиснювачем**.

З рівнянь процесів відновлення й окиснення видно, що одна молекула хлору, відновлюючись, приєднує два електрони, а окиснення одного атома натрію супроводжується віддаванням одного електрона. Загальне число електронів у системі під час хімічних реакцій не змінюється:

Число електронів, що віддаються молекулами (атомами, іонами) відновника, дорівнює числу електронів, які приєднуються молекулами (атомами, іонами) окиснювача.

До окиснювачів належать речовини, які мають яскраво виражену тенденцію до приєднання електронів. Наприклад,  $\text{O}_2$ , вільні галогени, сполуки деяких металів з вищими СТО ( $\text{Mn}^{+7}$ ,  $\text{Mn}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Pb}^{+4}$ ), сполуки галогенів з вищими СТО ( $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ), азотна кислота, оксиди азоту, концентрована сірчана кислота, пероксид водню, пероксиди металів.

Всі окиснювачі містять у своєму складі елемент, електронна конфігурація якого не стабільна, а до утворення стійкої конфігурації типу  $s^2p^6$  їм не вистачає 1-2 або більше електронів. Тому вони приєднують електрони, яких не вистачає, і знижують свій ступінь окиснення.

До відновників належать речовини, здатні віддавати електрони. Це метали у вільному стані (лужні і лужно-земельні), водень, вуглець; сполуки з найнижчими сто  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{Se}^{-2}$ ,  $\text{N}^{-3}$ ,  $\text{P}^{-3}$ ,  $\text{As}^{-3}$ ,  $\text{I}^{-1}$ ,  $\text{Br}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^{-1}$ . Взагалі, відновником може бути атом або іон у будь-якій, крім максимально можливої, валентній формі і який має валентні електрони, навіть якщо вони утворюють стійку електронну конфігурацію.

Усі елементи в найнижчому ступені окиснення можуть виявляти лише відновні властивості, оскільки до відповідної електронної конфігурації вони здатні тільки віддавати електрони. Елементи у найвищому СО, коли немає всіх валентних електронів, можуть лише приймати електрони і тому виступають як окиснювачі.

Елементи з проміжними СО залежно від умов можуть виявляти окиснювальні і відновні властивості, їм характерна окислювально-відновна двоїстість.

## 2. Електродні потенціали та напрямок перебігу реакцій.

Чим легше який-небудь атом, іон чи молекула втрачає електрони, тим більш сильним відновником він або вона є; чим більша здатність атома, іона чи молекули до приєднання електронів, тим більш активним окисником він або вона є.

Кількісну характеристику здатності різних атомів, іонів чи молекул до втрати або приєднання електронів можна отримати в результаті вивчення відповідних реакцій в гальванічному елементі.

**Гальванічний елемент – система або пристрій для безпосереднього перетворення енергії хімічної реакції в електричну.**

У розчині, який містить окиснювач і відновник, електрони від відновника безпосередньо переходять до окиснювача. У гальванічному елементі такий перехід електронів здійснюється не безпосередньо, а по металевому провіднику електричного струму.

Гальванічний елемент Якобі-Данієля складається з Zn і Cu-електродів, занурених відповідно у розчини сульфатів ZnSO<sub>4</sub> і CuSO<sub>4</sub>, які розділені пористою перегородкою.

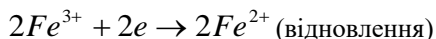
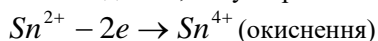
Електрод, на якому відбувається окиснення, називається **анодом** (Zn), а електрод, на якому відбувається відновлення, - **катодом** (Cu). Анод (Zn) позначають знаком “-“ (на його поверхні концентрація електронів більша, ніж на катоді), а катод (Cu) – знаком «+».

Електронейтральність розчинів біля обох електродів досягається завдяки тому, що аніони SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> крізь пористу перегородку рухаються у напрямку, протилежному рухові іонів цинку і міді.

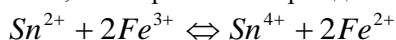
ЕРС гальванічного елемента визначають як різницю електродних потенціалів. При цьому від величини потенціалу катода слід віднімати величину потенціалу анода. Чим далі один від одного стоять метали в ряді напруг, тим більше значення ЕРС гальванічного елемента:

$$ЕРС = E_{к} - E_{а}$$

Дійсно, виміряна ЕРС елемента представляє собою різницю рівноважних потенціалів двох півелементів, які складають гальванічний елемент є мірою здатності електронів до переходу від відновника до окиснювача. Окремі півелементи, з яких складається гальванічний елемент, містять іони вихідні і ті, які утворюються. Наприклад,



Отже, спостерігається перехід електронів від Sn<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>:



Іони Sn<sup>2+</sup> і Sn<sup>4+</sup>, а також Fe<sup>3+</sup> і Fe<sup>2+</sup> утворюють окиснювально-відновні пари, які позначаються відповідно Sn<sup>2+</sup> / Sn<sup>4+</sup> і Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup>.

У будь-якій окиснювально-відновній парі розрізняють окиснену форму, утворену елементом в більш високому СТО (Sn<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), і відновлену форму, утворену елементом в більш низькому СТО (Sn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>). Окиснена

форма кожної окисно-відновної пари є окиснювачем, а відновлена – відновником.

Комбінуючи різні окиснювально-відновні пари, отримують гальванічні елементи, в яких відбуваються різні окиснювально-відновні реакції. Шляхом вимірювання ЕРС цих елементів можна отримати кількісну характеристику сили різних окиснювачів і відновників. Але необхідно окремі пари комбінувати завжди з однією і тою ж стандартною парою. В якості такої пари обрано  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  при  $A_{\text{H}^+} = 1\text{моль/л}$  і  $P_{\text{H}_2} = 1\text{атм}$ . Вона називається **стандартним (нормальним) водневим електродом**. Потенціал стандартного водневого електрода за міжнародною угодою прийнято за нуль. Комбінуючи зі стандартним водневим електродом іншу пару, отримують гальванічний елемент. ЕРС отриманого елемента можна визначити за допомогою потенціометра.

Величини ЕРС, виміряні за стандартних умов (концентрація іонів у розчині дорівнює 1,  $t=25^\circ\text{C}$ ) називаються **стандартними окиснювально-відновними потенціалами** пари  $E_{298}^0$ .

Стандартні ред-окс потенціали вимірюють у вольтах із зазначенням знака “+” чи “-”. Додатні значення означають, що іонам властива більша здатність приєднувати електрони, ніж іонам водню; негативні значення означають, що іони мають меншу тенденцію приєднувати електрони, ніж іони водню.

Чим більший стандартний ред-окс потенціал даної пари, тим сильнішим окисником є відповідна окиснена форма і тим слабшим відновником є відповідна відновлена форма.

Кількісна залежність між значенням рівноважного редокс-потенціалу  $E$  і співвідношенням концентрації компонентів редокс-пари описується рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]}, \text{ де}$$

$E^0$  – стандартний редокс-потенціал даної пари, В;

$[\text{OX}]$ ,  $[\text{Red}]$  - концентрації (активності) окисненої і відновленої форм;

$R$  – 8.31 Дж/град.моль;

$T$  – абс. температура;

$F$  – число електронів, які супроводжуються відновлення окисненої форми до відновленої форми.

Дійсно, при  $[\text{OX}]$ ,  $[\text{Red}] = 1\text{моль/л}$ ,  $E = E^0$ . Якщо перейти до десяткових логарифмів і температури 298 К, то рівняння Нернста набуде вигляду:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]}$$

У випадку пар, подібних  $Zn^{2+}/Zn\downarrow$ , де відновлена форма представляє собою метал, концентрація її є величиною постійною і тому ред-окс потенціал записується:

$$E_{Zn^{2+}/Zn\downarrow} = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg[Zn^{2+}]$$

**Отже, окислювально-відновна реакція може самовільно відбуватися в такому напрямі, при якому електрохімічна система з вищим значенням електродного потенціалу виступає як окиснювач, тобто відновлюється.**

### **3. Стандартна зміна енергії Гіббса і стандартні окислювально-відновні електродні потенціали.**

Рушійною силою хімічної реакції є намагання системи до досягнення рівноваги, термодинамічно це виражається зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу  $\Delta G$  при переході системи з початкового у кінцевий стан, і тому дуже важливо вміти визначати  $\Delta G$ . Для окислювально-відновної системи одним з методів визначення цієї величини є визначення співвідношення між зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу і ЕРС гальванічного елемента.

При постійних температурі і тиску максимальна корисна робота реакції рівна взятому із оберненим знаком значенню зміни енергії Гіббса  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -nFE,$$

де  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в окислювально-відновній реакції (число електронів, які віддає або приймає 1 атом або іон)

$F = 96485 \text{ Кл}$  – число Фарадея;

$E$  – ЕРС елемента.

Якщо концентрації (точніше активності) речовин, які беруть участь у реакції, рівні одиниці, тобто, якщо дотримуються стандартні умови, то ЕРС елемента називається стандартною ЕРС і позначається  $E^0$ . При цьому отримуємо стандартну зміну енергії Гіббса певної окислювально-відновної реакції:

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

Враховуючи, що стандартна зміна енергії Гіббса реакції зв'язана із константою рівноваги співвідношенням:

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

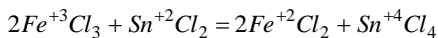
отримуємо рівняння, яке зв'яже стандартну ЕРС з константою рівноваги реакції, яка протікає в гальванічному елементі:

$$RT \ln K = nFE^0, \quad \ln K = nE^0F/RT.$$

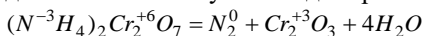
### **4. Рівняння окислювально-відновних реакцій і їх типи.**

Окислювально-відновні реакції поділяють на типи:

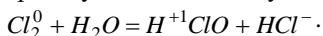
**Міжмолекулярне окиснення-відновлення.** Окислювач і відновник входять в склад двох різних складних речовин:



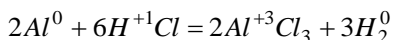
**Внутрішньомолекулярне окиснення-відновлення.** Це різновид окислювально-відновних реакцій, коли окислювач і відновник входять до складу одної і тої ж молекули складної речовини.



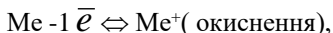
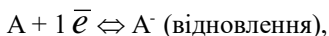
**Реакції самоокиснення-самовідновлення (диспропорціонування).** Якщо окислювачами і відновниками є однакові атоми, молекули й іони, які окиснюються та відновлюються один одного, то ці процеси називаються диспропорціонування або дисмутації.



**Реакції заміщення.** В них окиснювачем (або відновником) служить молекула складної речовини, а відновником (або окиснювачем) – атом або молекула простої речовини. Наприклад, взаємодія металічного алюмінію і соляної кислоти:



Будь-який окислювально-відновний процес можна умовно поділити на дві напівреакції, одна з яких є реакцією окиснення, а друга – реакцією відновлення:



### Метод електронного балансу.

Записують рівняння реакції у молекулярній формі:



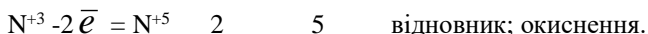
Перманганат калію містить  $Mn^{+7}$ , тільки окисником він може бути. Нітрит калію містить  $N^{+3}$ , це проміжний ступінь окиснення і в даному випадку, якщо  $Mn^{+7}$  – окисник, то  $N^{+3}$  тільки відновником може бути. Відновлення  $Mn^{+7}$  у кислому середовищі може проходити до  $Mn^{+2}$ , а окиснення  $NO_2^-$  до  $NO_3^-$ . Отже, запишемо продукти реакції:



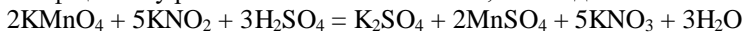
Позначимо ступені окиснення речовин, в яких вони змінюються. Далі визначають кількість електронів, які віддає відновник і приєднує окиснювач – складаємо електронний баланс:



10



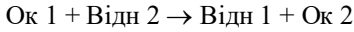
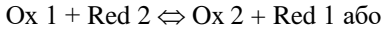
Коефіцієнти у рівнянні біля окиснювача 2, біля відновника – 5:



Спочатку знаходять коефіцієнти біля всіх катіонів (крім  $H^+$ ), потім аніонів. Потім підраховують кількість атомів H, а перевіряють правильність за кількістю атомів кисню.

## 5. Електронна теорія окиснювально-відновних реакцій.

Неважко помітити, що при будь-якій окиснювально-відновній реакції із вихідних окиснювача і відновника отримують нові відновник і окиснювач, які є більш слабкими, ніж вихідні; тобто



Наприклад,



Окисник, який утворюється  $\text{Sn}^{4+}$ , є слабшим, ніж вихідний  $\text{Fe}^{3+}$ , бо  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15\text{В}$ ,  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771\text{В}$ ; і  $\text{Fe}^{2+}$  - відновник, який утворюється, є слабшим, ніж вихідний відновник  $\text{Sn}^{2+}$ .

Отже:

- Окиснювально-відновні реакції супроводжується переходом електронів:  $\text{Ок } 1 + \text{Відн } 2 \rightarrow \text{Відн } 1 + \text{Ок } 2$ ,  $\text{Ок } 1 / \text{Відн } 1$  утворюють спряжену окисно-відновну пару.
- При окиснювально-відновних реакціях із взятих окиснювача і відновника отримують нові окиснювач і відновник.
- Відновник тим сильніший, чим легше віддає електрони; окиснювач тим сильніший, чим більша його здатність приєднувати електрони.
- Сильний окиснювач, приєднуючи електрони, перетворюється в слабкий відновник, і навпаки.

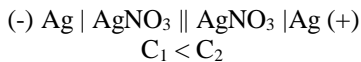
## 6. Хімічні джерела струму.

**Гальванічні елементи** – джерела одноразової дії, в яких відбувається перетворення хімічної енергії в електричну.

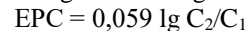
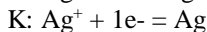
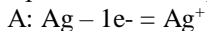
Вартість електричної енергії, одержуваної від звичайних батарей для кишенькових ліхтариків, приблизно в 800 разів вище вартості електроенергії, що постачається в споживчу мережу електростанціями

Гальванічний елемент, на електродах якого перебігають одні й ті самі електрохімічні реакції, але у зворотному напрямі, **називають концентраційним**.

Схема елемента:



Процеси на електродах:



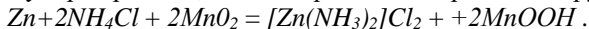
**Сухі елементи** - гальванічні елементи, в яких використовують тверді, полімерні чи псевдотверді електроліти.

Манган - цинковий елемент складається із катод - графітового стовпчика, анода, яким є цинкова оболонка батарейки. Ця ємність заповнена вологим агломератом з ацетиленової сажі,  $MnO_2$  і  $NH_4Cl$ .

Схема гальванічного елемента:



Сумарна реакція, що є джерелом електричного струму:



Даний елемент має ЕРС 1,4-1,6 В, питому енергію - 10-50 Вт/кг.

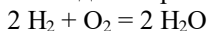
**Паливні елементи** – це гальванічні елементи, у яких хімічна енергія палива безпосередньо перетворюється на електричну

Паливний елемент складається з пористих анода та катода, крізь які пропускають газоподібні водень та кисень, та електроліту, наприклад *КОН*. Гази взаємодіють, генеруючи електричний струм.

Схема елемента:



“Холодне” горіння:



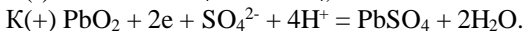
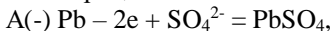
**Акумулятори** – це прилади для накопичування (акумуляції) хімічної енергії, яка в разі потреби може перетворюватися в електричну енергію. Накопичування енергії в акумуляторі відбувається при пропусканні через нього електричного струму від стороннього джерела (зарядка акумулятора).

Основною вимогою до окиснювально-відновної реакції, на якій ґрунтується дія акумулятора, є її оборотність, оскільки акумулятор – прилад багаторазового і тривалого користування. Крім того, потрібно, щоб окиснювально-відновна реакція відбувалася досить швидко і забезпечувала утворення струму значної сили.

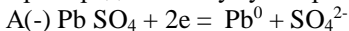
Найбільше поширення і практичне застосування мають свинцевий і лужні акумулятори. Свинцевий, або кислотний, акумулятор складається з двох електродів, занурених у 22 – 28% р-н  $H_2SO_4$ . Один електрод (спресований  $PbO_2$ ) є позитивним полюсом, а другий (решітчаста пластина металічного свинцю) – негативним полюсом акумулятора. Схему свинцевого акумулятора можна записати так:



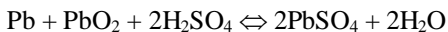
Під час роботи акумулятора (розрядження акумулятора) відбуваються процеси:



При заряджанні акумулятора від зовнішнього джерела струму:

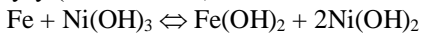


А одним рівнянням:



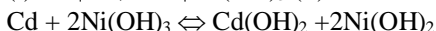
Після заряджання свинцевий акумулятор має ЕРС, яка дорівнює 2.007В. якщо при роботі ЕРС зменшується до 1.85В, то його треба зарядити, під'єднавши до зовнішнього джерела постійного струму.

До лужних акумуляторів належать залізно-нікелевий, кадмієво-нікелевий і срібно-цинковий акумулятори. Електролітом для них є 20 – 30% розчин луку (KOH і LiOH).

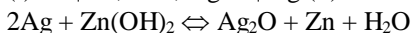
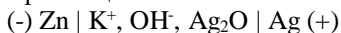


ЕРС = 1.36В

Кадмієво-нікелевий



Срібно-цинковий



ЕРС = 1.85В

Літій – найбільш хімічно активний метал. На його основі працюють сучасні акумулятори в ноутбуках. Практично всі хімічні джерела струму використовують літій через його особливі властивості. Кілограм літію здатен зберігати 3860 ампер-годин. Для порівняння, цей показник у цинку – 820, а у свинцю – 260.

Залежно від типу аноду літієві акумулятори можуть видавати струм від 1,5В до 3,6В, що вище, ніж у інших типів акумуляторів.

У твердополімерних елементах електроліт запакований в полімерну пластикову прокладку, розташовану між електродами акумулятора.

Зазвичай в таких елементах анод виробляють з вуглецю, а катод – з літійкобальтдиоксиду. Як електроліт у таких елементах використовують полімерні композитні матеріали (такі як поліакрілонітрил) із вмістом солей літію.

## 7. Електроліз. Закони електролізу.

**Електроліз** – це окиснювально-відновний процес, що відбувається під час проходження крізь розчин або розплав електроліту постійного електричного струму. Він супроводиться перетворенням електричної енергії в хімічну.

Якщо занурені у розчин електроліту електроди під'єднати до джерела постійного електричного струму, то рух іонів стає напрямленим. При цьому катіони рухаються до катода, а аніони до анода. На катоді відновлюються катіони, а на аноді – окиснюються аніони.

**Закони електролізу:**

**1. Маса речовини, що виділяється на електродах під час електролізу пропорційна кількості електричного струму, який проходить**

крізь розчин, і не залежить від інших факторів. Маса речовини, що виділяється при проходженні 1Кл електричного струму, називається електрохімічним еквівалентом.

**2. Однакові кількості електричного струму виділяють на електродах під час електролізу еквівалентні маси різних речовин.**

Для того, щоб виділити на електроді 1еквівалент будь-якої речовини, треба затратити 96485 Кл електричного струму. Ця кількість електричного струму називається числом Фарадея і позначається F.

Тоді математичний вираз законів Фарадея:

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot M_e}{F}, \text{ де}$$

m – маса відновленої або окисненої речовини, в грамах;

$M_e$  – еквівалентна маса речовини;

i – сила струму, А;

$\tau$  - час електролізу в с;

F – число Фарадея.

При розрахунках об'ємів газів, які виділяються в результаті електролізу, закон Фарадея представляється формулою:

$$V = \frac{V_e \cdot I \cdot \tau}{F}, \text{ де}$$

$V_e$  – еквівалентний об'єм газу, л/моль;

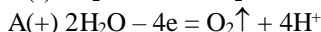
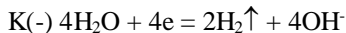
V – об'єм газу, який виділився, л.

Механізм процесів окиснення і відновлення залежить від:

- хімічного характеру електроліту;
- його стану (розчин чи розплав);
- природи електродів.

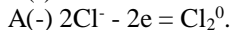
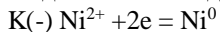
Електроди можуть бути як метали, так і неметали, які проводять електричний струм (наприклад, графіт); їх можна поділити на активні (Ni, Cu) і інертні (Pt, C). Активні або розчинні аноди будуть розчинятися і посылати свої іони в розчин; інертні будуть лише передавати електрони.

Електроліз розчинів солей активних металів, які містять складні аніони кисневмісних кислот ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , тощо), супроводиться відновленням на катоді іонів  $\text{H}^+$ , і окисненням на аноді іонів гідроксилу води:

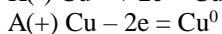
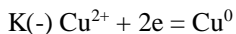


Метали, які стоять в електрохімічному ряді напруг до Al і Al включно добути електролізом їх розчинів неможливо. Замість них виділяється на катоді водень.

Електроліз водного розчину  $\text{NiCl}_2$  приводить до осадження на катоді нікелю і виділення на аноді хлору:



Цікавим випадком є електроліз розчину сульфату міді з мідними електродами. На аноді і катоді відбуваються такі окиснювально-відновні процеси:



Атоми Cu анода легше віддають свої електрони, ніж аніони  $\text{SO}_4^{2-}$ . Тому окиснюються не іони  $\text{SO}_4^{2-}$ , а атоми міді. Завдяки цьому анод розчиняється, а концентрація іонів міді у розчині під час електролізу лишається сталою.

Анодне розчинення металів має широке застосування, зокрема для добування металів високого ступеня чистоти (рафінування металів) і нанесення захисного покриття на інші метали.

## ЛЕКЦІЯ 8

### ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. КОРОЗІЯ

1. Будова електронних оболонок атомів і розташування металів у періодичній системі.
2. Загальні властивості металів.
3. Металічний зв'язок.
4. Хімічні властивості металів.
5. Корозія металів.
6. Методи захисту від корозії.

#### 1. Будова електронних оболонок атомів і розташування металів у періодичній системі

Із 110 відомих на сьогоднішній день елементів металічні властивості мають понад 80. У атомів металів на зовнішньому рівні найчастіше міститься невелика кількість електронів. Дійсно, до металів належать усі s-елементи, за винятком елементів першого періоду (гідрогену та гелію), усі d і f-елементи, а також частина p-елементів, причому у s-, d- і f-елементів на зовнішньому рівні знаходяться 2 (рідше - 1) електрони.

У s-елементів валентним є підрівень ns, на якому розміщені один або два ( $ns^1$  або  $ns^2$ ) електрони.

У d-елементів валентними є (n-1) d та ns-підрівні. На зовнішньому рівні ( $ns$ -підрівень) у d-елементів, як правило, знаходяться 2 електрони. У деяких випадках внаслідок провалу ("проскоку") електрона з ns- на (n-1) d-підрівень їх кількість зменшується до одного або й до нуля. Наприклад, у Cr і Mo електронна конфігурація валентних підрівнів (n-1)  $d^5ns^1$ ; у Cu, Ag, Au - (n-1)  $d^{10}ns^1$ , у паладію  $4d^{10}5s^0$ .

У f-елементів валентні електрони знаходяться на підрівнях (n-2) f і ns, рідше - на (n-2) f, (n-1) d і ns, а на зовнішньому рівні (підрівень ns) перебувають два електрони.

У p-елементів число електронів на зовнішньому рівні змінюється від 3 до 8 ( $ns^2np^1$  -  $ns^2np^6$ ), металічні властивості посилюються зі зменшенням числа валентних електронів і збільшенням радіуса атома. Тому металічні p-елементи у періодичній системі можна відділити від неметалів лінією Al-At (див. довгоперіодний варіант системи), причому метали розташовуються на цій лінії, ліворуч і нижче від неї.

Атоми металів називають електронodefіцитними, тому що **число електронів атома металу, що беруть участь в утворенні хімічних зв'язків, менше, ніж число валентних орбіталей**. Ілюстрацією цьому може бути зіставлення властивостей гідрогену ( $1s^1$ ) і літію ( $2s^12p^0$ ), гелію ( $1s^2$ ) та берилію ( $2s^22p^0$ ). Незважаючи на невелику кількість електронів на зовнішньому рівні, водень і гелій - неметали, оскільки їх атоми мають лише одну валентну орбіталь. У атомів металів - літію і берилію, - чотири валентні

орбітали, що більше числа валентних електронів (один у літій і два у берилію). У деяких металічних р-елементів число валентних електронів на зовнішньому рівні дорівнює шести (Po  $6s^26p^4$ ) або навіть семи (At  $6s^26p^5$ ), але у цих атомів внаслідок зближення енергії підрівнів  $np$  і  $nd$  участь у хімічних зв'язках беруть також  $nd$ -орбітали. Загальне число валентних орбіталей ( $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ) сягає дев'яти, тому у цих атомів число валентних електронів менше від числа валентних орбіталей і ці елементи мають металічні властивості.

## 2. Загальні властивості металів

Для металів характерна низька електронегативність, а отже, висока здатність віддавати електрони:



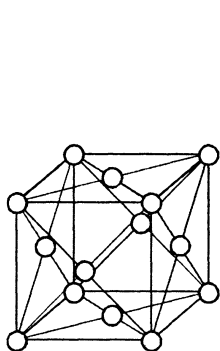
Відновні властивості металів посилюються зі зміщенням у негативну область значень окисно-відновних потенціалів. Як типові відновники, **метали реагують з** речовинами, здатними виявляти окиснювальні властивості: **неметалами, кислотами, оксидами, солями інших металів** тощо.

Метали мають ряд спільних фізичних властивостей. Насамперед, це - висока електро- і теплопровідність та характерний металічний блиск у твердому стані, пластичність (ковкість). Носіями струму в металах є електрони. Висока електропровідність свідчить, що електрони легко переміщуються в усьому об'ємі металу, вони не зв'язані з окремими атомами, тобто є спільними для всіх атомів даного зразка металу ("електронний газ"). Висока теплопровідність також пояснюється наявністю спільних електронів, що швидко рухаються і можуть передавати коливальну енергію від одного шару атомів до іншого.

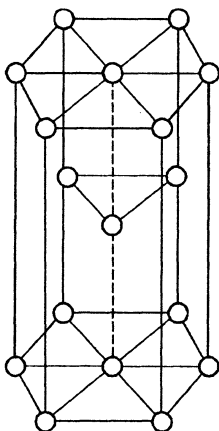
Міцність кристалічної решітки металів визначається енергією взаємодії спільних електронів з позитивними йонами (кістяками атомів) металів. Якщо під час деформації один шар атомів (йонів) зміщується відносно іншого, це мало впливає на енергію такої взаємодії, оскільки, внаслідок високої рухливості спільних електронів, катіони металів (кістяки атомів) весь час оточені цими електронами і сили притягання між катіонами металів та валентними електронами практично не змінюються. Тому метали ковкі (пластичні). На відміну від цього, у речовин з йонним характером зв'язку під час деформації атоми з однаковими зарядами можуть наблизитись один до одного настільки, що сили притягання поступово переходять у сили відштовхування. У речовинах з напрямленим ковалентним зв'язком під час деформації відбувається розрив цих зв'язків. Тому речовини з йонними і ковалентними зв'язками між структурними частками крихкі.

Притягання позитивних йонів металів до дуже малих за розмірами спільних електронів призводить до того, що ці йони можуть максимально наблизитись один до одного. Тому кристалічні решітки в металах побудовані здебільшого за принципом найщільнішого пакування. В результаті утворюються кубічна гранецентрована (Al, Ca, Ni, Cu) та гексагональна (Mg,

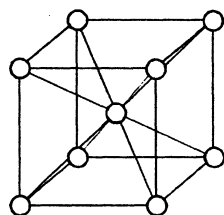
Ti, Co) кристалічні решітки. Координаційне число, тобто число атомів, що знаходиться у найближчому оточенні даного атома, в таких решітках дорівнює 12. Крім того, ряд металів (Li, Na, K, V, Cr, Fe) утворюють об'ємноцентровану решітку, яка не відповідає принципу найщільнішого пакування (координаційне число дорівнює 8). Елементарні комірки кристалічних решіток металів показані нижче:



**Гранецентрована кубічна решітка**



**Гексагональна решітка**



**Об'ємноцентрована кубічна решітка**

Енергія взаємодії позитивних йонів металу із спільними електронами залежить, головним чином, від зарядів катіонів металу та числа електронів, які беруть участь у металічному зв'язку, а також від радіусів йонів. Виходячи з цього, можна пояснити загальні закономірності у зміні температур плавлення металів у періодах та деяких підгрупах періодичної системи. Розглянемо зміну температур плавлення у металів четвертого періоду:

	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
	$4s^1$	$4s^2$	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$
$t_{пл}$	+64	+842	+1541	+1668	+1920	+1890	+1245
	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	
	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$	$4s^2 4p^1$	
	+1539	+1492	+1455	+1084	+420	+30	

Зі збільшенням числа валентних електронів від K до V і Cr температури плавлення металів швидко зростають, а потім - спадають (виняток становить лише аномально низька температура плавлення Mn). Аналогічно змінюється і твердість металів: від дуже м'якого калію до найтвердішого металу - хрому, а потім знов до набагато м'якших цинку та галію. Причиною такої зміни властивостей металів є збільшення в ряду від калію до хрому числа електронів, які беруть участь у металічному зв'язку. Після хрому число неспарених електронів у атомів металів зменшується, що призводить до зменшення й числа електронів, які беруть участь у металічному зв'язку.

У головній підгрупі I групи при переході від Li до Cs число електронів, які беруть участь у металічному зв'язку, не змінюється (один  $ns^1$ -електрон зовнішнього рівня кожного атома), проте твердість і температура плавлення знижуються. Це пов'язано зі збільшенням радіусів йонів, збільшенням числа енергетичних рівнів та екрануючої дії внутрішніх електронів, а значить, зменшенням енергії зв'язку цих йонів із спільними електронами. Така сама тенденція, окрім аномально низької температури плавлення магнію, спостерігається для s-елементів II групи. Деяко складнішими є закономірності для підгруп d-елементів.

### 3. Металічний зв'язок

Механізм утворення металічного зв'язку розглянемо на прикладі найпростішого металу Li. Для цього зіставимо літій з неметалом - водородом, у атома якого, як і в атома літію, є один валентний електрон. При утворенні молекули  $H_2$  відбувається перекривання одноелектронних  $1s$ -орбіталей атомів і утворення спільної електронної пари ( $H\uparrow\downarrow H$ ). Приєднання третього атома водороду заборонено принципом Паулі, оскільки з появою третього електрона на спільній орбіталі два електрони мали б однакові спіни. Вакантні орбіталі у молекули  $H_2$  відсутні, ковалентний зв'язок є насичуваним.

Аналогічно може утворитись і молекула  $Li_2$ , в якій атоми літію теж сполучені спільною електронною парою  $Li\uparrow\downarrow Li$ . Але, на відміну від атома водороду, в атома літію, як і у атомів інших металів, на валентних підрівнях число електронів менше, ніж число орбіталей ( $2s^1 2p^0$ ), і після утворення спільної електронної пари у "молекули"  $Li_2$  залишаються вільні валентні орбіталі, завдяки чому можливе подальше приєднання атомів літію.

При цьому зростає як число електронів, які беруть участь у хімічному зв'язку, так і число вакантних орбіталей. Орбіталі кожного атома літію перекриваються з орбіталами найближчих сусідніх атомів (координаційне число літію дорівнює 8), а тих, у свою чергу, з усіма сусідніми. Виникають спільні для усього зразка металу (молекулярні) орбіталі, а металічний зв'язок є ненасичуваним і нелокалізованим.

Заповнення молекулярних орбіталей електронами відбувається у міру зростання енергії, причому на кожній орбіталі, відповідно до принципу Паулі, може знаходитись не більше двох електронів. Сукупність молекулярних орбіталей, заповнених електронами, називається **валентною зоною**, а вільних орбіталей - **зоною провідності**. У металічного літію та інших металів число орбіталей, що утворюють енергетичні зони, перевищує число валентних електронів і частина орбіталей залишається вільною, тобто валентна зона і зона провідності перекриваються між собою. Тому електрони внаслідок теплового руху чи в електричному полі можуть вільно переміщуватись з орбіталі на орбіталь у межах усього об'єму металу.

На відміну від цього, у діелектриків (непровідників) валентна зона повністю заповнена електронами, а в зоні провідності електрони відсутні, причому різниця енергій цих зон (заборонена зона) перевищує 3 eV. Тому у

кристалах таких речовин вільний рух електронів і електронна провідність відсутні. Прикладом може служити кристал фториду літію, сукупність заповнених  $2s^2 2p^6$ -орбіталей  $F^-$  у якому складає валентну зону, а вільних  $2s^2 2p^0$ -орбіталей  $Li^+$  - зону провідності.

У напівпровідниках різниця енергій валентної зони і зони провідності має значення у межах від 0,1 до 3 еВ. При поглинанні невеликої кількості енергії (нагрівання, освітлення) електрони переходять з валентної зони в зону провідності. Внаслідок цього стає можливим рух електронів у кожній з цих зон. Однак електрична провідність напівпровідників набагато нижча від такої у металів.

#### 4. Хімічні властивості металів

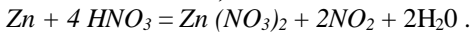
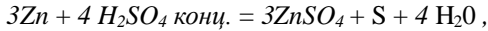
Ряд напруг є кількісною мірою хімічної активності металів. Чим від'ємніший стандартний електродний потенціал у ряду напруг до Гідрогену, тим активніше він витісняє водень. Через це найактивніші - це лужні метали, які мають стандартний електродний потенціал  $-3$  В. Далі йдуть лужноземельні та інші метали, а за Гідрогеном розміщуються метали, не здатні витіснити атоми водню з сполук - благородні метали: срібло, золото, платинові метали. Властивість металів витіснити водень чітко проявляється при взаємодії металів з розведеною сульфатною та соляною (хлороводновою) кислотами. Однак така закономірність порушується у випадку нітратної і концентрованої сульфатної кислот, про що свідчать дані табл.1. На підставі цієї таблиці можна записати велику кількість реакцій.

Таблиця 1.

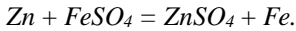
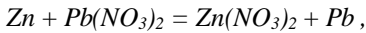
#### Взаємодія металів з кислотами

Кислота	Окисник	Продукти відновлення	Які метали взаємодіють
Конц. <b>HCl</b> Розв.	$H^+$	$H_2$	Усі метали, що розміщені ліворуч $H_2$
Розв.	$H^+$	$H_2$	Усі метали, що розміщені ліворуч $H_2$
$H_2SO_4$	$S^{+6}$	$SO_2$	Малоактивні метали від <i>Fe</i> , <i>Co</i> , <i>Cr</i> пасивуються
Конц.		$H_2S$ , <i>S</i>	Активні метали до <i>Cr</i> , <i>Al</i> пасивуються
Розв.	$N^{+5}$	$NO$	Малоактивні метали від <i>Cz</i> до <i>Pt</i>
$HNO_3$	$N^{+5}$	$N_2O$ , $N_2$ , $NH_4NO_3$	Активні метали до <i>Cr</i>
Конц.		$NO_2$	Усі метали, окрім <i>Pt</i> і <i>Au</i> ; <i>Al</i> , <i>Fe</i> , <i>Co</i> , <i>Ni</i> пасивуються

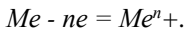
Наведемо реакції, при яких не утворюється водень:



Метали, що мають менші значення стандартних потенціалів, можуть витіснити з розчину метали, що мають більші значення стандартних потенціалів:

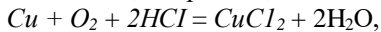


За фізичними властивостями розмежовувати метали і неметали ще неможливо, однак хімічні властивості дозволяють це зробити, адже метали під час хімічної взаємодії здатні лише віддавати електрони, перетворюючись на позитивні іони

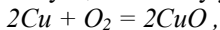


Переважає більшість металів легко окиснюється і є добрими відновниками. Відновні властивості металів проявляються різною мірою. Це пояснюється величиною їх електронегативності.

Найкраще реагують між собою такі елементарні атоми, що дуже розрізняються за електронегативністю. Так, Оксиген має електронегативність 3,5, і він реагує з усіма металами, за винятком благородних металів. Безпосередньо хлороводнева кислота не взаємодіє з міддю, а лише за наявності окисника, наприклад, кисню



тому що спочатку утворюється оксид металу

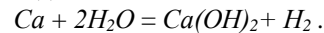


який потім реагує з кислотою.

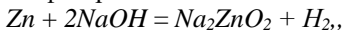
Якщо кислота є сильним окисником, реакція протікає безпосередньо з кислотою:



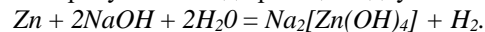
Благородні метали золото і платина реагують лише з «царською водкою», тобто з сумішшю нітратної та хлороводневої кислот, де нітратна кислота є гарним окисником, а хлороводнева - активатором гетерогенної реакції. Активні метали, які стоять у ряду напруг до Гідрогену, витісняють водень з води



Амфотерні метали витісняють водень з лугів



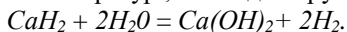
а за присутності води реакція відбувається так:



Однак чимало металів при взаємодії з водою пасивуються, покриваючись оксидною плівкою. До таких металів належать цинк, алюміній, магній, хром та ін.

Аналогічно метали пасивуються в атмосфері кисню. При цьому утворюється поверхнева плівка змінного складу. Метали та їх оксиди застосовують як конструкційні матеріали. Наприклад, оксиди титану можна

застосувати як жаростійкі матеріали. Метали взаємодіють між собою та з різними елементами, утворюючи різноманітні бінарні сполуки: гідриди, карбіди, нітриди, силіциди, бориди, інтерметалічні сполуки та ін. s - метали I і II груп утворюють гідриди іонного типу  $MeH$  або  $MeH_2$ , які стійкі при кімнатній температурі, але вода їх руйнує



Оскільки утворюються дві молекули водню, означену реакцію можна використати для автономного одержання водню.

Карбіди та нітриди - тугоплавкі і тверді матеріали. Такі сполуки утворюються нагріванням порошку відповідного металу з парами сполук, що містять Карбон, Бор або Нітроген. Аналогічно можна добути багато інших важливих сполук металів. Під час сплавляння двох або більше металів утворюються сплави, деякі з яких є інтерметалічними сполуками.

## 5. Корозія металів

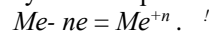
З викладеного раніше випливає, що основними конструкційними матеріалами є метали, які виявляють різноманітні властивості. Фізико-хімічні властивості визначають галузь їх застосування, а значить, зберігання конструкцій, деталей, машин та механізмів, виготовлених з металів та сплавів. Одним з головних факторів, які зменшують довговічність, надійність споруд, машин, обладнання, радіоапаратури, є корозія металів.

**Корозією металів називають процес руйнування металів під впливом зовнішнього середовища, в якому перебувають різні речовини, здатні взаємодіяти з металами та сплавами.** Передусім, це вода і кисень - сильні хімічні агенти, які спричиняють корозію



Корозія є гетерогенним окисно-відновним процесом, перебіг якого визначається концентрацією окисника і температурою навколишнього середовища і відбувається за умови  $\Delta G < 0$ .

Сутність корозії полягає в окисненні металу:



Змінюючи температуру, тиск і склад середовища, можна окиснити навіть благородні метали. Так, утворення  $PtO$  досягається за температури 853 K і тиску кисню 100 кПа, а  $Ag_2O$  - відповідно при 473 K і 100 кПа, що вказує на стійкість цих металів. У навколишньому середовищі можуть бути різні окисники, концентрація і склад яких змінюються під впливом антропогенних потреб. **Залежно від навколишнього середовища** розрізняють атмосферну, рідинну і ґрунтову корозії. Атмосферна корозія - це корозія металів, що відбувається в атмосферних умовах. Така корозія, по суті, є газовою і дуже поширеною. Рідинна корозія - корозія металів у рідинах і розчинах, наприклад, корозія морських суден, річкових споруд тощо. Ґрунтова корозія - це руйнування металів у ґрунті, наприклад корозія підземних споруд, водогонів, ліній зв'язку, нафтопроводів та інших комунікацій.

**За механізмом** окиснення металів або сплавів корозію поділяють на хімічну, електрохімічну та біокорозію. У свою чергу, електрохімічна корозія поділяється ще на гальвано- й електрокорозію.

**За способом поширення корозії** в металах розрізняють кілька видів руйнування металів. Рівномірна корозія поширюється рівномірно по усій поверхні. Вона менш шкідлива порівняно з іншими видами. Нерівномірна корозія розповсюджується досить нерівномірно, утворюючи різний рельєф на поверхні металу, виразки і пітинги (глибокі ямки), через що вона небезпечна і може призводити до утворення різних отворів, наприклад, у листових матеріалах, трубках. Найнебезпечнішою є міжкристалічна корозія, яка поширюється по краях кристалічних зерен металів або сплавів і часто спричинює раптове руйнування деталей і механізмів. Можливі інші види руйнування. Особливо небезпечною є хіміко-механічна корозія, коли механічні дії підвищують швидкість руйнування металів. Сюди належить розтріскуюча корозія, коли рідина потрапляє в тонкі тріщини, утворюючи там так званий розклинюючий тиск, що розвиває корозію. Крім того, вода, замерзаючи у тріщинах, розширює їх, цим самим сприяючи їх руйнуванню. Зовнішня механічна дія остаточно руйнує виріб.

Необхідно брати до уваги те, що на руйнування виробів впливає також і адсорбція, яка знижує поверхневу міцність металів або матеріалів. Отже, усі процеси комплексно діють на стан матеріалів у навколишньому середовищі і, врешті-решт, відбувається руйнування виробів.

Оскільки корозія металів - це гетерогенний окисно-відновний процес, справжню швидкість корозії визначають за виразом

$$V = dm/Sdt,$$

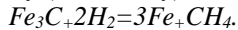
де  $m$  - маса зразка;  $S$  - його площа поверхні.

**Хімічна корозія металу виникає в середовищі, яке не проводить електричного струму.** Під час окиснювання відбувається локальне перенесення електронів, наприклад, молекули кисню дотикаються до атомів металу, адсорбуючись на них, приймають їх електрони, утворюючи на поверхні металу окисидну мономолекулярну плівку, а надалі - полімолекулярну - нову фазу. Під впливом градієнта концентрацій, за законом Фіка, молекули кисню, проникаючи крізь плівку і далі, взаємодіють з металом, спричиняючи ущільнення плівки. Поверхнева плівка сповільнює або запобігає корозії, а тому доцільно розглянути окремо ці два випадки.

Отже, з часом плівка досягає граничної товщини, яка зберігає метал від подальшого руйнування. Гранична плівка утворюється на алюмінії, хромі, нікелі, цинку, танталі та на інших металах. Через це у багатьох випадках утворюються зовсім тонкі прозорі плівки, наприклад, на поверхні нікелю та хрому. Взагалі, залежно від природи металів та окисника, утворюються плівки, товщина яких переважно перебуває у межах 0,5-50 нм.

Швидкість хімічної корозії залежить не лише від природи металів, а й від хімічного складу навколишнього середовища і його температури. У чистому повітрі, за температури понад 300°C залізо, окиснюючись,

вкривається товстим шаром окалини. Особливий випадок корозії сталі виникає в атмосфері водню, де за високих температур зменшується її міцність. Таке явище, діставши назву водневої крихкості, зумовлене взаємодією ферум карбїду (цементиту) з воднем



У результаті виникають пори, що заповнюються воднем, а це зменшує міцність сталі. Щоб запобігти такому явищу, сталь легують такими елементами, як Хром, Молібден, Титан, Ванадій та ін., що дозволяє отримувати жароміцні сталі. Хімічна корозія відбувається також у рідинах, які не проводять електричного струму, - таких, як нафта, сульфанол та інші органічні розчинники. Рідинна корозія активно перебігає у випадках, коли апарати та машини працюють за високих температур. Це позначається на довговічності роботи різного роду двигунів, у яких використовуються мастила.

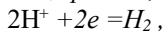
**Електрохімічна корозія виникає у навколишньому середовищі, яке є провідником електричного струму другого роду.** Процеси, які проходять у гальванічному елементі, є модельними для електрохімічної корозії, наприклад, елемент Данієля - Якобі, де цинковий анод, віддаючи два електрони, руйнується. Електрони перебігають від цинкового електрода до мідного, де відбувається відновлення іонів міді. Отже, має місце делокальний перебіг електронів від відновника до окисника, внаслідок чого виникає електричний струм, який -відповідно до законів Фарадея - визначає швидкість корозії

Звичайно, подібний гальванічний елемент може виникнути у випадку контакту будь-яких двох металів або сплавів, які перебувають у навколишньому середовищі. Розглянемо контакт заліза з цинком. Як тільки утворилася тріщина, її заповнює вода, в якій розчиняються такі гази атмосфери, як  $O_2$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  та ін., утворюючи електроліт. По суті, виникає замкнений гальванічний елемент ,



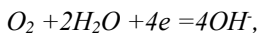
Перехід електронів від цинку до заліза порушує подвійний електричний шар заліза у такий спосіб, що концентрація іонів заліза подвійного електричного шару зменшується, а число електронів  $Fe$  зростає. Залізо відіграє роль катода, на якому відбувається відновлення іонів водню або молекул кисню залежно від показника  $pH$  розчину, який зумовлює зміну потенціалів катода й анода гальванічного елемента, що впливає на поляризацію.

Якщо  $pH < 7$ , корозія відбувається за водневою деполаризацією:



в результаті концентрація гідроген іонів знижується, а продуктами корозії стають водень і яка-небудь сіль, наприклад,  $Zn (HCO_3)_2$ .

При  $pH > 1$  електроліту корозія відбувається за кисневою деполаризацією. У даному випадку поляризацію гальванічного елемента знижують молекули кисню:



а продуктами корозії є гідроксиди. Оскільки внутрішня поляризація під впливом іонів водню та молекул кисню знижується, така корозія дістала назву водневої або кисневої деполаризації. Отже, цинк, руйнуючись, захищає залізо від корозії.

Усі технічні метали неоднорідні. Мають місце численні включення з носіями струму першого роду, що створює умови для виникнення мікрогальванічних елементів, які зумовлюють корозію за механізмом, наведеним вище. У залізі або сталі таким включенням нерідко виступає карбід  $Fe_3C$ , здатний посилати в розчин менше іонів, ніж залізо, а тому залізо навколо карбиду виконує функцію анода ( $Fe - 2e = Fe^{2+}$ ), а на мікрокатоді - карбіді відбувається корозія з водневою або кисневою деполаризацією. Навколо мікрокатада утворюється виразка або пітинг, які залежать від розмірів і форми мікрокатада.

Корозія металів часто виникає внаслідок різної адсорбції на межі метал - розчин, наприклад, адсорбції іонів металу та інших органічних і неорганічних компонентів, динаміки їх подачі на межу поділу фаз. Прикладом може бути електрохімічна корозія під краплиною води, яка виникає внаслідок нерівномірної подачі кисню на межу поділу фаз. На периферії краплини швидкість подачі кисню на поверхню металу шляхом дифузії більша, ніж у центрі. Зрозуміло, поверхнева концентрація кисню на периферії краплини буде більшою, ніж у центрі, а тому виникає концентраційний гальванічний елемент, ділянка центру краплини стає анодом, периферія - катодом, де корозія відбувається з кисневою деполаризацією, швидкість корозії великою мірою залежить від хімічного складу електроліту.

Уже зазначалося, що на корозію впливає показник  $pH$  середовища, або відношення концентрації іонів  $H^+$  до  $OH^-$ . Збільшуючи швидкість корозії, іони  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  знижують поляризацію того або іншого металу.

Електрокорозія перебігає під впливом зовнішнього електричного струму. Джерелом струму є лінії передач струму, електромотори, генератори струму, взагалі, усі об'єкти, що споживають або генерують електричний струм, в яких з різних причин відбувається його витік. Наприклад, електротранспорт може спричинити електрокорозію рейок, підземних металічних споруд водогонів, ліній передач тощо. Рейки в електротранспорті використовують як один із проводів, від якого в землю йдуть блукаючі струми, що спричиняють окиснення металу споруд згідно із законом, а також рейок (особливо на ділянках контакту рейок, де опір вищий, ніж землі, котра виконує роль електроліту), які стають анодом, тобто виникають умови електролізу, де анодна ділянка рейки руйнується. Аналогічно відбувається корозія в підземних комунікаціях та спорудах. Корозія блукаючими струмами посилює ґрунтову корозію. Власне, блукаючі струми є причиною корозії свинцевих труб. Навіть змінний блукаючий струм викликає корозію завдяки уніполярності межі поділу фаз. Правильна експлуатація ліній передач

електроенергії, ретельна їх ізоляція може звести електрокорозію до мінімуму і збільшити надійність ліній передач і підземних споруд.

**Біокорозія** виникає внаслідок дії мікроорганізмів, які безпосередньо виділяють продукти життєдіяльності  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  та органічні і неорганічні кислоти, що діють як деполяризатори.

У корозійних процесах беруть участь бактерії, що синтезують нітратну кислоту, яка створює надзвичайно агресивне середовище для металів. Інші бактерії самі споживають метали і руйнують їх. Майже завжди біологічна корозія діє разом з іншими видами корозії. Така сукупна корозія особливо виразно проявляється у ґрунтах і у природній воді.

## 6. Методи захисту металів від корозії

Корозія завдає надзвичайно великих збитків народному господарству. У світі внаслідок корозії щорічно втрачається близько 20% металів, добутих за рік. Фактичні втрати ще більші, адже руйнуються вироби з металів, які є ціннішими за самі метали. Трапляються випадки забруднення довкілля, шкоду якому важко переоцінити, наприклад, руйнування нафтопроводу та забруднення нафтою землі. Через це проблема захисту металів від корозії є пріоритетним напрямом сучасної науки і техніки.

Існують багато методів захисту металів від корозії. Найчастіше застосовують методи легування металів, захисні покриття, протекторний захист, електрозахист, зміну складу агресивного середовища та ін. Вибір того чи іншого методу визначається його економічністю і ефективністю в кожному конкретному випадку.

Одним з ефективних методів захисту є **легування металів**. Як вже зазначалося, сутність легування металів полягає в уведенні спеціальних добавок, які поліпшують стійкість до руйнування основного металу. До таких добавок належать метали і неметали. Ці речовини вклинюються в кристалічну ґратку металу, змінюють природу хімічного зв'язку і цим пасивують метал. Прикладом може служити нержавіюча сталь, яка містить хром і нікель. Однорідність її структури запобігає виникненню гальванокорозії, а утворення поверхневих оксидів цих металів і заліза блокує перенесення кисню в глибину металу, зрушує електродний потенціал в позитивний бік. Для сповільнення високотемпературної газової корозії до сталі вводять ще вольфрам, молібден, тантал та інші метали, які вже витримують температури понад 3600 К. Однак з метою захисту металів від корозії нерідко добавки вносять у металічний поверхневий шар, який екранує основний метал від впливу зовнішніх чинників. Розглянутий метод застосовують уже в процесі виготовлення деталей та механізмів, які призначаються для роботи в атмосферних умовах.

На деталі наносять **захисні покриття**. Захисні покриття поділяють на неметалічні, хімічні і металічні.

До неметалічного відносять покриття різними органічними та неорганічними матеріалами, тобто фарбами, лаками, оксидами, емальми,

полімерами тощо. Формування захисної плівки відбувається шляхом нанесення відповідних матеріалів на поверхню металу. При товщині плівки близько 10 Å відбувається перетворення кластерів у кристали, які зростають між собою з утворенням суцільної однорідної або неоднорідної структури, нерідко колоїдного стану.

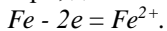
У медицині, харчовій і хімічній промисловості великого поширення набули покриття емальми, які за своїм складом є силікатами основного металу або інших металів, через що такі покриття міцно зв'язані з основним металом. Істотним недоліком емалевого покриття є крихкість. Як вже зазначалося, на алюмінії, хромі, нікелі та інших металах вже за природних умов формуються окисні плівки, які захищають їх від корозії. У процесі штучної оксидації металів утворюються хімічні захисні покриття. Прикладом може слугувати воронування сталі, яка при цьому набуває досить привабливого вигляду. Хімічні покриття нерідко формують анодним способом. Захисні покриття можуть бути фосфатними, хроматними та іншими покриттями змінного складу.

Вельми часто такі плівки виконують декоративну роль і захищають метал від корозії. Наприклад, виробам з алюмінію можна надати вигляд золота. Напилюючи титан нітрид на сталь, виготовляють вироби, які імітують золото.

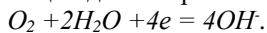
Це стосується і металічного покриття, для чого застосовують хром, нікель, цинк, олово, срібло, золото та інші метали. Металічні покриття наносять різними методами. Найчастіше використовують електрохімічний метод, який дозволяє керувати товщиною і структурою плівки під час її формування. Для забезпечення неперервної роботи електролітичної ванни використовують анод з металу, яким покривається виріб.

Широкого застосування набув метод металізації розплавленим металом за допомогою потужного струменя стисненого повітря. Цей метод використовують переважно для покриття великих конструкцій. Невеликі вироби занурюють у розплавлений метал (цинк, олово), яким покривають їх поверхню (гаряче цинкування або лудження). Набув поширення парафазовий метод розкладу хімічних сполук, наприклад карбонілів нікелю, хрому, ванадію та ін. Суттєво, що цим методом можна металізувати не тільки метали, а й діелектрики.

За специфікою захисту, що дає металічне покриття, розрізняють **катодне й анодне покриття**. До катодного покриття належать покриття металів, які мають більші значення позитивного стандартного електродного потенціалу, ніж метал, що захищається. Наприклад, залізо, покрите оловом. Луджене залізо добре захищається доти, поки не порушується суцільність покриття. У разі ушкодження покриття створюються умови виникнення гальванопари, де на аноді відбувається процес окиснення заліза:



Якщо йдеться про кисневу деполяризацію, на катоді відбувається:



Тоді  $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$ .

Таким чином, вироби із заліза руйнуються.

При анодному захисті на виріб наносять активніший метал, тобто метал, що має негативніші значення стандартного електродного потенціалу (наприклад, оцинковане залізо).

По суті, залізо перебуває в контакті з цинком, а тому цинк руйнується, захищаючи залізо. Одним із видів катодного захисту є протекторний захист. До споруди, яка захищається, приєднують активніший метал - протектор, який служить анодом, наприклад цинк. Цинк, руйнуючись, захищає залізну споруду.

Для захисту водогонів нерідко застосовують **електрозахист**, зокрема катодний захист. Металевій споруді надають негативного потенціалу по відношенню до вугільного електрода від постійного джерела електричного струму. Ставши катодом, споруда добре зберігається.

Для зниження швидкості корозії часто **змінюють склад середовища** у такий спосіб, щоб зменшити концентрацію агресивних компонентів або зовсім їх усунути. Наприклад, зменшуючи концентрацію кисню у воді, гальмують процес корозії з кисневою деполяризацією. З іншого боку, підвищуючи показник *pH* розчину, сповільнюють процес корозії з водневою деполяризацією. Основні заходи зміни складу середовища, в якому працює виріб, це кип'ятіння розчинів, продування інертними газами, хімічна обробка тощо. Зниження вологості повітря у приміщеннях запобігає корозії радіоапаратури, обчислювальних машин, інших машин і механізмів.

Останнім часом широке застосування знайшли **інгібітори** - речовини, які сповільнюють корозію і є негативними каталізаторами (*inhibire* - гальмування).

Уведення в агресивне середовище інгібіторів уповільнює корозію. Відомі інгібітори, які протягом року добре захищають метали від корозії. За механізмом дії інгібітори поділяють на катодні й анодні. Спільною рисою їх дії є адсорбція, яка часто переходить в хемосорбцію, навіть до утворення поверхневих сполук змінного складу.

Незалежно від механізму корозії, адсорбція інгібітора викликає пасивацію, що гальмує корозію. До катодних інгібіторів належать речовини, які сповільнюють окремі стадії катодного процесу, наприклад, стадію подачі кисню до поверхні електрода. Через це додають інгібітор  $Na_2SO_3$ , який поглинає кисень або здійснюють деаерацію іншим методом.

До анодних інгібіторів належать речовини, які мають окиснювальні властивості. Переважно це неорганічні речовини: перманганати, хромати, дихромати, перетехнати та інші сполуки, які змінюють стан поверхні металу. Наприклад, залізо тривалий період не покривається іржею в розчині хромату калію: в результаті адсорбції іонів хромату  $CrO_4^{2-}$  електронні хмари відтягуються до атомів кисню, а тому іон хрому набирає значного позитивного заряду, який пасивує поверхню. Якщо взяти слабший окисник, який має більший заряд, то він краще захищає метал від корозії, наприклад,

перетехнати  $TcO_4$ . Широкого застосування нині набули органічні інгібітори. Вони добре адсорбуються на поверхні металу, захищаючи його від хімічної й електрохімічної корозії. Захисна дія органічних інгібіторів залежить від їх природи та природи металів, температури та властивостей навколишнього середовища.

Можна застосовувати сумісні інгібітори колоїдного стану, які підвищують інгібіторну ефективність - синергізм.

Вельми часто для захисту металів від корозії застосовують комбіновані методи. Прикладом може бути захист водогону, коли застосовують електродний захист і добре покривають його бітумом, ізолюючи від навколишнього середовища. Захист металів від корозії набув суттєвого екологічного значення. Адже нині у процесі людської діяльності використовується понад 52 метали, які з часом розпорошуються в природі, впливаючи на екологічний стан. Лише міді видобуто 170 млн. т і багато ще більш токсичних металів. Через це їх зберігання має кардинальне значення, адже забруднення ними навколишнього середовища порушить екологічну рівновагу, негативні наслідки чого мають незворотний характер.

## ЛЕКЦІЯ 9

### ЕЛЕМЕНТИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

1. Особливості хімічного зв'язку в органічних сполуках
2. Деякі класи та ізомерія органічних сполук
3. Номенклатура органічних сполук
4. Коротка характеристика хімічних властивостей органічних сполук
5. Високомолекулярні сполуки
  - 5.1. Загальні положення
  - 5.2. Реакції полімеризації
  - 5.3. Реакції поліконденсації

#### 1. Особливості хімічного зв'язку в органічних сполуках

У повсякденному житті, трудовій діяльності та промислових виробництвах повсякчас доводиться стикатися з органічними речовинами. До них відносяться пластмаси, нафтопродукти, барвники, лікарські препарати, миючі засоби, синтетичні волокна, клеї, плівки тощо. Число вивчених органічних сполук сягає кількох мільйонів, і їх набагато більше, ніж неорганічних. *Предметом органічної хімії є вивчення складу, будови, властивостей та різноманітних перетворень органічних речовин.*

Органічна хімія — це хімія сполук Карбону (органічних сполук). За іншим визначенням органічна хімія — це хімія вуглеводнів та їх похідних. Основою органічної хімії є структурна теорія, або теорія хімічної будови органічних сполук, яку розробили в другій половині XIX ст. і в яку величезний внесок зробила наукова школа російського хіміка О.М.Бутлерова.

#### Основні положення структурної теорії:

1) Атоми в органічних молекулах сполучені між собою в певній послідовності відповідно до їх валентності. Ця послідовність називається хімічною будовою. Карбон у всіх органічних сполуках чотиривалентний.

2) Хімічну будову можна виразити структурною формулою, в якій хімічні зв'язки між атомами зображуються рисочками. Загальне число рисочок, що відходять від коленого атома, дорівнює його валентності.

3) Фізичні та хімічні властивості речовин залежать не лише від їх кількісного і якісного складу, але й від будови молекул. Речовини, що описуються однаковою молекулярною формулою (ізомери) можуть мати цілком різні фізичні й хімічні властивості.

4) Атоми в молекулі взаємно впливають один на одного. Властивості кожного атома залежать не лише від його природи, а й від його оточення.

Для класифікації органічних сполук використовують поняття «карбоневий скелет» і «функціональна група».

Атоми карбону, що входять до органічних сполук, мають певні особливості електронної будови, які відрізняють їх від інших хімічних елементів. Найголовнішою із них є те, що атоми карбону в таких сполуках

знаходяться у збудженому стані ( $2s^1 2p^3$ ), тобто мають чотири одноелектронні орбіталі, завдяки яким утворюють чотири ковалентних зв'язки. Відповідність між числом валентних електронів і числом орбіталей на валентних підрівнях призводить до того, що утворювані атомом карбону зв'язки відзначаються високою стійкістю. Атом карбону через відсутність вільних орбіталей на валентних підрівнях не може утворювати якихось додаткових зв'язків, за рахунок чого могли б послаблюватись уже утворені зв'язки. В атомів карбону відсутні також незв'язуючі електронні пари, відштовхування між якими могло б послабити зв'язки між цими атомами.

Для атомів карбону характерною ознакою є здатність сполучатися між собою і утворювати різної довжини ланцюги, а також цикли. При цьому, навіть якщо між C-C-атомами виникає одинарний зв'язок, тобто утворений однією парою електронів, він є неполярним і характеризується високою енергією.

Дуже стійкі зв'язки виникають між атомами карбону і гідрогену (414 кДж/моль). При цьому слід враховувати, що гідроген є постійним партнером карбону майже в усіх органічних сполуках. Зв'язки між атомами карбону можуть бути **кратними**: подвійними або потрійними. **Зі збільшенням кратності зростає енергія зв'язку**. Так, в етені  $H_2C=CH_2$ , де кратність дорівнює двом, енергія зв'язку порівняно з одинарним зростає до 635 кДж/моль, а в етині  $HC\equiv CH$  з потрійним зв'язком між атомами карбону - сягає величини 830 кДж/моль.

В органічних сполуках атоми карбону перебувають в різних гібридизованих станах, що також збільшує енергію зв'язку.

Так, у випадку лише одинарних зв'язків атоми карбону перебувають в  $sp^3$ -гібридному стані, чотири гібридизовані одноелектронні орбіталі спрямовані з центру до вершин тетраедру, перекриваються з орбіталами інших атомів, утворюючи 4  $\sigma$ -зв'язки. Як приклад можна навести молекулу метану.

Якщо атоми карбону з'єднані подвійними зв'язками, три одноелектронні орбіталі (одна  $s$ - і дві  $p$ -) беруть участь у гібридизації за  $sp^2$ -типом. Гібридні орбіталі при цьому розташовані в одній площині під кутом  $120^\circ$ , і лишається одна  $p_z$ -орбіталь для утворення  $\pi$ -зв'язку. Прикладом може бути молекула етену.

Енергія  $\pi$ -зв'язку є меншою, ніж  $\sigma$ -зв'язку, її можна оцінити, як різницю значення енергії подвійного зв'язку (635 кДж/моль) та енергії одинарного зв'язку (348 кДж/моль), що складає 287 кДж/моль.

І, нарешті, атом карбону може перебувати у  $sp$ -гібридизованому стані. При цьому із атомних  $s$ - і  $p$ -електронних орбіталей утворюються дві гібридні, розміщені одна до іншої під кутом  $180^\circ$ , а  $p_y$ - і  $p_z$ -одноелектронні орбіталі залишаються негібридизованими. У цьому випадку атом карбону також утворює чотири зв'язки, два з них є  $\sigma$ -зв'язками за участю двох  $sp$ -гібридизованих орбіталей, а два інших -  $\pi$ -зв'язками. Для прикладу можна навести молекулу ацетилену.

Органічні сполуки з кратними подвійними або потрійними зв'язками між атомами карбону відносять до **ненасичених** сполук. Коли ж атоми карбону між собою утворюють одинарні зв'язки, такі сполуки є **насиченими**.

Для однотипних органічних сполук характерно утворювати гомологічні ряди. **Гомологічним рядом** називають послідовний ряд однотипних органічних сполук, кожний наступний представник якого відрізняється від попереднього на групу атомів  $-CH_2-$ , яку називають **гомологічною різницею**. Склад будь-якого члена гомологічного ряду можна знайти за допомогою загальних формул. Наприклад, загальна формула гомологічного ряду насичених вуглеводнів - **алканів**  $C_nH_{2n+2}$ , де  $n$  - числовий індекс біля атома карбону. Якщо вуглеводні мають один подвійний зв'язок (**алкени**), то такому гомологічному ряду відповідає формула  $C_nH_{2n}$ , для сполук з одним потрійним зв'язком **алкінів** -  $C_nH_{2n-2}$ , для похідних бензолу -  $C_nH_{2n-6}$  тощо.

## 2. Деякі класи та ізомерія органічних сполук

Органічні сполуки, які складаються тільки з атомів карбону і гідрогену, називаються **вуглеводнями**. При цьому розрізняють гомологічні ряди ациклічних насичених та ненасичених вуглеводнів, які називають **аліфатичними**; насичених циклічних вуглеводнів ( $C_nH_{2n}$ ), які називають **аліциклічними** та ненасичених циклічних похідних бензолу - **ароматичних** сполук.

Інші органічні сполуки найчастіше можна розглядати як похідні вуглеводнів, до складу яких замість атомів гідрогену входять різні **функціональні групи**. Серед функціональних груп розпізнають: гідроксильні групи  $-OH$  спиртів, карбонільні групи  $>C=O$  альдегідів і кетонів, карбоксильні групи  $-COOH$  кислот, аміногрупи  $-NH_2$  первинних амінів, групи  $-C=N$  нітрилів тощо. **Вуглеводневими радикалами** називаються одно- (іноді більше) валентні залишки, утворені послідовним відніманням від молекули вуглеводню атомів гідрогену. Наприклад:

$CH_4$ (метан);	$\sim CH_3$ (метил);	$>CH_2$ (метилен);
$C_2H_6$ (етан);	$-C_2H_5$ (етил);	$>C_2H_4$ (етиліден);
$C_3H_8$ (пропан);	$\sim C_3H_7$ (пропіл);	$>C_3H_6$ (пропіліден);
$C_6H_6$ (бензол);	$-C_6H_5$ (феніл)	тощо.

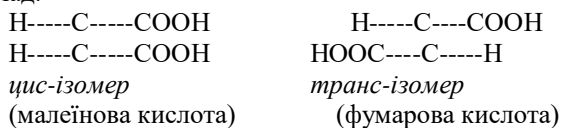
Залежно від числа зв'язків, які даний атом карбону утворює з іншими атомами карбону, розпізнають: **первинні** атоми - сполучені  $\sigma$ -зв'язками з одним іншим атомом карбону; **вторинні** - зв'язані з двома іншими атомами карбону; **третинні** - сполучені  $\sigma$ -зв'язками з трьома атомами карбону; **четвертинні** — сполучені чотирма одинарними  $\sigma$ -зв'язками лише з атомами карбону:

Для всіх класів органічних сполук дуже поширеним є **явище ізомерії**. Воно полягає в тому, що однаковому якісному і кількісному складу можуть відповідати декілька (не менше двох) речовин, які мають різну просторову будову, а від того й різні фізичні та хімічні властивості.

Суть **структурної ізомерії** полягає в тому, що атоми, які входять до складу молекули, з'єднуються в різній послідовності. Структурна ізомерія може бути спричинена різними способами з'єднання атомів карбону (її називають ізомерією ланцюга) або різним положенням функціональної групи (ізомерія положення). Різна послідовність розташування атомів може бути причиною того, що сполуки відносяться до різних класів (**міжвидова ізомерія**). Число ізомерів, пов'язаних з різною будовою ланцюга атомів карбону, швидко збільшується із зростанням числа атомів карбону в молекулі. Так, четвертий вуглеводень ряду алканів (бутан) має два ізомери, у п'ятого (пентану) їх три, а для сьомого (гептану) відомо дев'ять ізомерів і будь-який з них має формулу  $C_7H_{16}$ . У октану  $C_8H_{18}$  - 18 ізомерів, а у декану  $C_{10}H_{22}$  - 75.

Прикладами **міжвидової ізомери** можуть бути сполуки складу  $C_2H_6O$ :  $CH_3-CH_2-OH$  та  $CH_3-O-CH_3$ , перша з яких належить до класу спиртів, друга - до простих ефірів (етерів).

**Геометрична (або цис-транс) ізомерія** характерна для сполук з подвійними зв'язками, які заважають вільному обертанню фрагментів молекули. У цис-ізомерів замісники розташовані з одного боку по відношенню до подвійного зв'язку, у транс-ізомерів - по різні боки, наприклад:



**Оптична ізомерія** зумовлена наявністю асиметричного атома карбону, що перебуває в центрі тетраедра і зв'язаний з 4-ма різними атомами або групами атомів. У цьому випадку кожен ізомер є дзеркальним відображенням іншого.

Оптичні ізомери мають однакові фізичні та хімічні властивості, але у різні боки повертають площину площинно-поляризованого світла. Відмінність властивостей цих ізомерів проявляється також у біохімічних процесах.

### 3. Номенклатура органічних сполук

Назви органічних сполук утворюють згідно з правилами Міжнародного союзу чистої і прикладної хімії (ІЮПАК), які базуються, головним чином, на женевській номенклатурі. Ці назви створюються за наведеними нижче правилами.

1. Назву кожної сполуки утворюють, виходячи з назви найдовшого нерозгалуженого ланцюга атомів карбону в молекулі.

2. Вибраний найдовший нерозгалужений ланцюжок відповідає певному представнику гомологічного ряду. Гомологічний ряд, в свою чергу, позначається функціональним закінченням:

насичені вуглеводні позначаються закінченням -ан:  $\text{CH}_4$  -метан,  $\text{C}_2\text{H}_6$  - етан,  $\text{C}_3\text{H}_8$  - пропан,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  - бутан і т.д.;

етиленові - закінченням -ен:  $\text{C}_2\text{H}_4$  - етен,  $\text{C}_3\text{H}_6$  -пропен,  $\text{C}_4\text{H}_8$  - бутен;

ацетиленові - закінченням -ін:  $\text{C}_2\text{H}_2$  - етін,  $\text{C}_3\text{H}_4$  -проти,  $\text{C}_4\text{H}_6$  - бутін;

спирти - закінченням -ол:  $\text{CH}_3\text{OH}$  - метанол,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  -етанол,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  - пропанол,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  - бутанол;

альдегіди - закінченням -аль:  $\text{HCHO}$  - метаналь,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  — етаналь,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  - пропаналь;

кетони - закінченням -он: пропанон, ацетон, бутанон. О

Кислоти вважаються карбоксилвмісними похідними відповідного вуглеводню:  $\text{CH}_4$  - метан  $\text{HCOOH}$  - метанова (мурашина) кислота;

$\text{C}_2\text{H}_6$  - етан  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - етанова (оцтова) кислота;

$\text{C}_3\text{H}_8$  - пропан  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  - пропанова (прогіонова) кислота;

$\text{C}_4\text{H}_{10}$  - бутан  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  - бутанова (масляна) кислота і т.д.

У амінів перед закінченням -амін вказуються радикали:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  - етиламін,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  - діетилалан,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  - триетилалейн.

3. Положення замісників вздовж ланцюжка атомів карбону вказують після номера цих атомів. Нумерацію починають з того кінця, до якого ближче замісник. Якщо замісник повторюється кілька разів, у назві вказують його положення з префіксами ди-, три- і т.д., наприклад:

За наявності у вибраному ланцюжку кратного зв'язку нумерація атомів карбону починається від кратного зв'язку:

Остання цифра відповідає номеру атома карбону, біля якого знаходиться кратний зв'язок.

#### 4. Коротка характеристика хімічних властивостей органічних сполук

Хімічні властивості органічних речовин зумовлені належністю до певного класу сполук, будовою вуглеводневого радикала, характером функціональних груп тощо. Спільними майже для всіх органічних речовин є тільки реакції горіння у кисні з утворенням вуглекислого газу і води та сполук інших елементів, що входять до їх складу, а також реакції термічного розкладу. Перебіг саме цих реакцій заважає застосуванню виробів з органічних сполук за високих температур.

##### Відмінності між органічними і неорганічними реакціями:

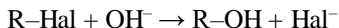
1) неорганічні сполуки реагують, як правило, у вигляді йонів, тому перебіг реакцій дуже швидкий, майже миттєвий, і переважно за звичайних умов. Органічні сполуки реагують зазвичай у вигляді молекул, при цьому, руйнуються одні і утворюються інші ковалентні зв'язки, що вимагає довшого часу, підвищення температури, тиску, або ж застосування каталізаторів.

2) при контакті органічних речовин можливий одночасний перебіг кількох реакцій, з яких та чи інша може переважати залежно від умов, тобто регулюючи умови, можна досягти переважного перебігу бажаної в даному випадку реакції.

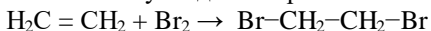
3) наслідком паралельного перебігу кількох реакцій є зазвичай досить низький вихід кінцевого продукту, тоді як у неорганічних реакціях вихід становить до 100%.

### Елементарні типи органічних реакцій.

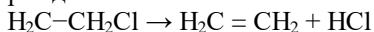
1) реакції заміщення (S) – заміщення атома або групи атомів іншим атомом або групою атомів.



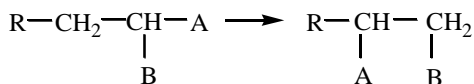
2) реакції приєднання (A) – об'єднання кількох молекул в одну, при цьому зменшується кратність зв'язку в одного з реагентів:



3) реакції відщеплення, або елімінування (E) – відбувається відщеплення невеликих термодинамічно стабільних молекул:



4) перегрупування – внутрішньо молекулярні переміщення атомів або груп атомів, тобто структурні ізомерні перетворення:



## 5. Високомолекулярні сполуки

### 5.1. Загальні положення

Однією з найважливіших реакцій, характерних для *ненасичених* вуглеводнів - алкенів та їх похідних - дієнових вуглеводнів з супряженими подвійними зв'язками, наприклад, бутадієн-1,3  $CH_2=CH-CH=CH_2$ , є реакції поліприєднання, або полімеризації. У таких реакціях з низькомолекулярних вихідних речовин, які називають *мономерами*, утворюються довгі ланцюги полімерних молекул з величезними молекулярними масами. Утворені речовини називаються *полімерами*.

Молекули полімерних речовин (макромолекули) мають або ланцюгову, або розгалужену просторову структуру, їх характерною особливістю є *гнучкість*, яка втрачається у речовин з тримірною, каркасною будовою.

Група атомів, яка багаторазово повторюється, називається *елементарною ланкою* ланцюга. Так, поліхлорвініл складається з ланок  $-CH_2-CH-$ .



Число таких ланок в макромолекулі називають *ступенем полімеризації (n)*. В *олігомерах* (від грецького олігос -мало) число ланок змінюється від одиниць до сотень, а в високомолекулярних - сягає багатьох тисяч.

Велика молекулярна маса та гнучкість надають полімерам особливих фізико-хімічних властивостей:

- полімери можуть знаходитись в характерному тільки для них вискоеластичному стані, який зумовлений гнучкістю їх довгих молекул;

- полімери здатні набухати в рідинах;
- розчини полімерів відрізняються від розчинів низькомолекулярних речовин низькою аномалією;
- полімери здатні до утворення волокон, плівок та ін., для яких характерна анізотропія (залежність від напрямку) властивостей;
- полімери здатні до своєрідних хімічних перетворень.

Між атомами в полімерних ланцюгах мають місце досить міцні ковалентні зв'язки з міжядерними відстанями 100-150 нм. Між ланцюговими молекулами діють, головним чином, дисперсійні вандерваальсівські сили на відстанях 300-400 нм. Саме ці два різних типи сил взаємодії в молекулах і між ними зумовлюють анізотропію властивостей полімерів у повздовжньому і поперечному вимірах.

Особливість будови лінійних полімерів надає їм *термопластичних* властивостей, під якими розуміють:

- здатність набрякати чи розчинятися в розчинниках;
- багаторазово й оборотне розм'якшуватися за умов нагрівання-охолодження;
- піддаватися високим оборотним деформаціям. Зміна структури полімера на тримірну супроводжується втратою гнучкості окремих ланок. При цьому з'являється комплекс інших властивостей, які характеризують полімер як *терморепактивну* речовину. Такі речовини вже не розчиняються і не набрякають у розчинниках, не розм'якшуються за нагрівання, стають жорсткими і крихкими.

Деякі полімери мають природне походження (целюлоза, природний каучук, смоли). Розроблені методи синтезу численних синтетичних полімерів, які добувають з низькомолекулярних речовин завдяки реакціям *полімеризації та поліконденсації*.

## 5.2. Реакції полімеризації

*Полімеризацією* називають реакцію утворення високомолекулярної речовини з молекул мономера за рахунок розриву кратних зв'язків без виділення якихось побічних продуктів. Тому якісний склад полімеру і мономера однаковий, а молекулярна маса полімеру в ціле число разів більша, ніж мономера.

В реакціях полімеризації найчастіше беруть участь тільки сполуки з кратними зв'язками. За певних умов слабкіші від  $\sigma$ -зв'язків  $\pi$ -зв'язки в молекулі мономера при цьому розриваються і між дещо зміненими молекулами мономерів (бірадикалами) утворюються  $\sigma$ -зв'язки, які виконують функцію "зшивання". Це супроводжується зменшенням енергії системи, а полімеризація відбувається самочинно з виділенням тепла. Для її прискорення використовують різні каталізатори.

Окрім вимоги до мономеру бути ненасиченою сполукою, важливим також є число, положення і характер замісників. Треба також зазначити, що збільшення розміру замісників виявляє просторові утруднення до процесу

полімеризації, а несиметричні похідні етену краще полімеризуються, ніж симетричні і т.д.

Існує декілька підходів до пояснення механізму полімеризації.

За одним із них, полімеризація відбувається за ланцюговим механізмом і складається з трьох головних стадій: 1) збудження (ініціювання) процесу; 2) зростання ланцюга; 3) обрив ланцюга.

Ініціюванням створюються активні центри з розкриттям подвійних зв'язків у молекулах мономерів і підтримкою певної їх концентрації в процесі полімеризації. Для цього використовують декілька способів. За нагрівання або освітлення молекули мономера переходять у збуджений стан, а потім перетворюються на бірадикали з двома неспареними електронами:

І все ж частіше використовують ініціювання пероксосолюками:  $H_2O_2$ ,  $C_6H_5COO-OOC C_6H_5$  (пероксид бензоїлу),  $K_2S_2O_8$ . Такі сполуки за нагрівання легко утворюють вільні радикали, які мають надзвичайну реакційну здатність. Радикали взаємодіють з ненасиченими молекулами мономера, утворюючи нові радикали, які здатні продовжувати реакцію.

Утворений комплекс з радикала пероксиду і молекули мономера є також радикалом, який виконує роль активного центру і спричиняє ріст ланцюга шляхом послідовного приєднання молекул мономера до вільних радикалів.

Механізм полімеризації такого типу називають **радикальним**.

Активний ланцюг обривається, коли два радикали зустрічаються між собою або внаслідок приєднання мігруючого атома гідрогену, який може перестрибнути від одного радикала до іншого:

Обірвати ланцюг можуть також інгібітори (окисен, гідрохінон), які взаємодіють з вільними радикалами з утворенням насичених молекул.

Окрему функцію під час полімеризації виконують **регулятори** процесу. Регулятори здатні обірвати один ланцюг і водночас започаткувати інший. За допомогою регуляторів вдається контролювати довжину полімерного ланцюга.

#### Основні мономери та полімери, отримані полімеризацією:

мономери	полімери
етилен $\begin{array}{c} H & H \\   &   \\ C & = & C \\   &   \\ H & H \end{array}$	поліетилен $(-CH_2-CH_2-)_n$
пропілен $\begin{array}{c} H & H \\   &   \\ C & = & C \\   &   \\ H & CH_3 \end{array}$	поліпропілен $(-CH_2-CH-)_n$ $\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}$
Бутадієн $CH_2=CH-CH=CH_2$	каучук $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$
стирол	полістирол

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ $\begin{array}{c}   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
вініловий спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$	полівініловий спирт $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ $\begin{array}{c}   \\ \text{OH} \end{array}$
вінілхлорид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	полівінілхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ $\begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \end{array}$
вінілацетат $\text{CH}_2=\text{CH}$ $\begin{array}{c}   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	полівінілацетат $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ $\begin{array}{c}   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$
тетрафторетилен $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	політетрафторетилен $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$
метилметакрилат $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	поліметилметакрилат $(-\text{CH}_2-\text{C}-)_n$ $\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$

### Короткі характеристики деяких полімерів

1. *Поліетилен*  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ . Розпізнають поліетилен високого, середнього і низького тиску.

*Поліетилен високого тиску* (алкатен) утворюється за умов:  $P = 1200-1500$  атм,  $T = 200^\circ\text{C}$ , каталізатор - сліди кисню (0,01-0,1%). Це - біла тверда речовина з молекулярною масою  $M(X)$  в межах 20000-30000 та температурою розм'якшення  $108-115^\circ\text{C}$ .

*Поліетилен середнього тиску* добувають за тиску 35-70 атм і температури  $120-140^\circ\text{C}$  в середовищі вуглеводневого розчинника. Каталізатор - оксиди хрому і ванадію. Білий порошок, температура розм'якшення  $110-125^\circ\text{C}$ ,  $M(X) = 25000-35000$ .

*Поліетилен низького тиску* добувають у присутності каталізатора Циглера (триетилалюміній  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  у суміші з  $\text{TiCl}_3$  і  $\text{TiCl}_4$ ), полімеризація відбувається в середовищі вуглеводнів за нормального тиску та температури  $20-50^\circ\text{C}$ . Такий поліетилен - білий порошок,  $M(X) = 30000-40000$ , температура розм'якшення  $125-138^\circ\text{C}$ .

Поліетилен розчиняється в ароматичних вуглеводнях (бензолі, толуолі, ксилолі). Не розчиняється у воді, спиртах, стійкий до дії кислот і лугів.

Застосовується для виготовлення ізоляційних проводів та кабелів, пакувального матеріалу, різноманітної тари, буглів, мішків, труб, деталей технічного призначення, предметів домашнього побуту, іграшок тощо.

2. **Поліпропілен**  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ . Синтезується в присутності каталізатора Циглера; має температуру розм'якшення 150-160°C та молярну масу  $M(X) = 30000$ ; за звичайної температури не розчиняється в органічних розчинниках (ледь набрякає), але при нагріванні вище 80°C розчиняється в бензолі, толуолі; стійкий до дії кислот і лугів.

З поліпропілену виготовляють все те, що і з поліетилену (плівку, пакувальні матеріали тощо). Крім того, з поліпропілену виготовляють сітки, канати та волокно, яке йде на виготовлення тканин, подібних до шерсті, шовку, бавовни чи льону.

### 3. **Полізобутилен** $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-)_n$ .

Утворюється внаслідок катіонної полімеризації з застосуванням каталізаторів  $\text{BF}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ . Процес проводять за мінус 80-100°C. Реакційну суміш охолоджують рідким етенем.

Одержують різні види полімерів ізобутилену - від в'язких (густих) рідин до твердих речовин. Використовують в різних клейових сумішах, для пластифікації пластмас, ізоляції проводів та кабелів. З нього виготовляють обгорточні листи та антикорозійні захисні плівки для хімічної апаратури, додають до різних змащувальних матеріалів.

Суполімери ізобутилену з ізопреном і бутадієном (дивінілом) є каучукоподібні продукти, які називаються бутил-каучуками. Останні застосовують для виготовлення камер автомобільних коліс.

4. **Полістирол**  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$  - склоподібний крихкий продукт полімеризації стиролу  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ . Процес полімеризації проводять спочатку за 80°C, а потім температуру підвищують до 200°C. Каталізатори не застосовують.

Застосовується як високоякісний електроізоляційний матеріал в техніці високих та надвисоких частот (каркаси котушок, панелі електронних ламп, ізоляція високочастотних кабелів тощо). Виготовляють і гнучкий полістирол гарячою витяжкою безпосередньо після добування. Гнучкий полістирол у вигляді плівки і ниток називають *стирофлексом*. У вигляді напівпродукту полістирол застосовують для одержання йонообмінних смол - іонітів.

5. **Полівінілхлорид**  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$  - продукт полімеризації вінілхлориду  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ . Електронегативні атоми хлору в його структурі сприяють виникненню сильних міжмолекулярних взаємодій, що призводить до збільшення жорсткості полімеру. Набрякає і розчиняється в хлороформі  $\text{CHCl}_3$ , хлорбензолі  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  і ацетоні  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

Використовується у виробництві монтажних і телефонних проводів. Позитивна якість полівінілхлориду полягає в його високій стійкості до дії кислот і лугів. Він хімічно стійкий і використовується як конструкційний матеріал за умов експлуатації до 80°C. За вищих температур розкладається з виділенням  $\text{HCl}$ .

За умов додаткового хлорування полівінілхлорид перетворюється в *перхлорвініл*, з якого виробляють синтетичне волокно "хлорин".

6. **Політетрафторетилен**  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$  - "фторопласт-4" або тефлон. Це - пружний полімер білого кольору. Працює в широкому температурному інтервалі: від мінус 269°C до плюс 250°C. За температури 320°C стає прозорим і пластичним, а вище 400°C розкладається з виділенням фтору.

Політетрафторетилен - прекрасний діелектрик і застосовується у виробництві радіочастотної апаратури. Він не змочується рідинами, не розчиняється в органічних розчинниках. За хімічною стійкістю перевищує всі метали. В хімічній промисловості з нього, наприклад, виготовляють вентилі та трубопроводи для перекачування концентрованих сірчаної і азотної кислот.

7. **Синтетичні каучуки (еластомери)** - м'які полімерні маси жовтувато-сірого кольору, які зберігають еластичність у широкому інтервалі температур. Поступово, протягом тривалого часу каучук окиснюється, втрачає еластичність, робиться твердим і крихким. Каучуки добувають полімеризацією дієнових вуглеводнів - бутадієну (дивінілу)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , ізопрену  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , а також їх суполімеризацією зі стиролом, акрилонітрилом тощо. Бутадієновий та ізопреновий каучуки мають властивості, близькі до натурального. Подібний до них і дивініл стирольний каучук, але його еластичність і морозостійкість зменшуються зі збільшенням числа ланок стиролу в макромолекулах. З іншого боку, такий каучук стійкіший до старіння.

З каучуку виробляють гуму і ебоніт завдяки процесу **вулканізації**. Гаряча вулканізація полягає в нагріванні каучуку з сіркою або деякими її сполуками. При цьому лінійні макромолекули зшиваються атомами сірки за місцем подвійних зв'язків, внаслідок чого утворюється тримірна просторова структура. Властивості вулканізованого каучуку покращуються. Він стає більш еластичним, стійким до дії розчинників, менше старіє.

Спеціальні сорти масло- і бензиностійкої гуми виготовляють з поліхлоропренового і дивінілнітрильного каучуків:  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-)_n$ . Гуму застосовують для ізоляції, захисних оболонок кабелів і проводів, кінцевих і з'єднувальних гумових муфт тощо.

8. **Полівінілацетат** - це прозора безбарвна речовина, яка розм'якшується за 30°C і стає рідкою за 120°C. Застосовується як основа для виготовлення клеїв, лаків і емалей. З полівінілацетату отримують полівініловий спирт.

9. **Полівініловий спирт**  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$  (ПВС) утворюється як продукт омилення полівінілацетату. Він використовується у фотолітографії: на його основі виготовляють фоторезистори. ПВС має всі властивості спиртів. У присутності мінеральних кислот він взаємодіє з альдегідами, перетворюючись на полівінілацетаті. Спиртові розчини останніх використовують як високоякісні клеї у виготовленні безосколочного скла (триплекс), в суміші з фенол-формальдегідною смолою утворює клеї (БФ). З використанням полівінілацетатей готують високоякісні електроізоляційні емалі.

10. **Поліметилметакрилат** (плексиглас, органічне скло) - продукт полімеризації метилового естеру метакрилової кислоти - метилметакрилату - безбарвної рідини з температурою кипіння 100,3°C:

Це - твердий, прозорий, безбарвний термопластичний матеріал, легкий, стійкий до дії кислот, лугів, бензину, масел. Він не затримує ультрафіолетових променів, добре обробляється, є діелектриком. Широко використовується в різноманітних галузях як конструкційний матеріал. В електротехніці використовується для створення компаундів - сумішей для герметизації електричних приладів і машин.

### 5.3. Реакції поліконденсації

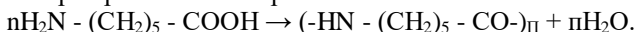
*Поліконденсацією* називається процес взаємодії низькомолекулярних речовин, кожна з яких містить не менш ніж дві функціональні групи (-ОН, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -CHO тощо), що приводить до утворення високомолекулярних продуктів та побічних низькомолекулярних речовин (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCl, CO<sub>2</sub> тощо).

Для утворення *лінійних* макромолекул під час реакцій поліконденсації використовують біфункціональні молекули, тобто такі, які вміщують у собі дві функціональні групи. Таку поліконденсацію називають лінійною.

Якщо в поліконденсації беруть участь три (чи більше) функціональні групи, то в результаті виникають розгалужені полімери чи навіть тримірні сітки.

Розпізнають гомо- і гетерополіконденсацію. У першому випадку в реакції приймає участь тільки одна вихідна речовина, наприклад амінокислота, в якій аміногрупа та карбоксильна група розділені кількома групами CH<sub>2</sub>.

Так, під час поліконденсації ε-амінокапронової кислоти утворюється цінна полімерна речовина - капрон:



Практично капрон добувають полімеризацією більш доступної вихідної речовини – капролактаму. Для цього до капролактаму додають невелику кількість води, яка є ініціатором процесу, а також оцтову або адипінову кислоту, після чого нагрівають до 240-270° під тиском біля 2 МПа.

Капрон має температуру плавлення біля 215°C. За звичайних умов має дуже високу міцність та хімічну стійкість. З капрону виготовляють деталі технічного призначення, канати, тканини.

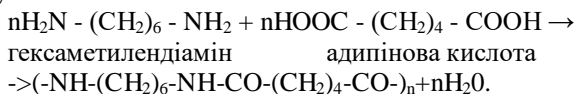
### Основні мономери та полімери, отримані поліконденсацією:

мономери	полімери
фенол формальдегід  + CH <sub>2</sub> O	поліфенолформальдегід 
сечовина формальдегід	полісечовина-формальдегід

$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$(\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{-})_n$
капролактам $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\   \quad \quad \quad \searrow \text{NH} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$	полікапроамід (капрон) $(\text{-NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO-})_n$
терефталева кислота $\text{HOOC-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-COOH} +$  етиленгліколь $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$	поліетилентерефталат (терілен, лавсан) $(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-OC-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-CO-O-})_n$
адипінова кислота $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH} +$  гексаметилендіамін $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$	полігексаметилендіамін (найлон) $(\text{-OC-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-})_n$

Ще більшу міцність та еластичність має енант. Його добувають поліконденсацією аміноенантової кислоти  $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$ . Реакція перебігає аналогічно поліконденсації амінокапронової кислоти.

Якщо ж у процесі поліконденсації приймають участь принаймні два різних типи мономерів, функціональні групи одного з яких реагують з функціональними групами іншого, така поліконденсація називається гетерополіконденсацією. Її можна проілюструвати на прикладі утворення нейлону:



З нейлону виготовляють текстильні волокна, а також корд для автопокришок.

Оскільки під час поліконденсації поряд з високомолекулярною сполукою утворюються низькомолекулярні речовини, склад полімеру і вихідного мономера не збігаються. У цьому полягає одна з відмінностей між полімеризацією і поліконденсацією.

Класичним прикладом поліконденсації є взаємодія між фенолом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  і формальдегідом  $\text{HCHO}$ . Ця реакція веде до продуктів, які часто називають *бакелітовими смолами*. Здатність до утворення просторового полімеру в даному процесі зумовлена біфункціональністю молекули альдегіду і три-функціональністю молекул фенолу за рахунок атомів гідрогену в *o*- і *n*- положеннях відносно гідроксильної групи фенолу.

Залежно від кількісного співвідношення фенолу і формальдегіду, а також від природи вибраного каталізатора тут можуть утворюватися різні продукти.

За умов надлишку фенолу під дією кислотного каталізатора ( $\text{HCl}$ ) виникає термопластичний полімер лінійної будови, що має назву *новолачна смола*. За умов надлишку формальдегіду спочатку (стадія А) утворюється

лінійний полімер з великим числом груп  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , які зв'язані з бензольним кільцем. Смола цієї стадії називається резолом. Вона плавиться за нагрівання і здатна розчинятись у спиртах. Це суміш низькомолекулярних продуктів. При подальшому перебігу процесу (стадія В) структура полімеру поступово стає сітчастою. Доки просторова сітка є мало розгалуженою, розчинність дещо втрачається. Продукт стадії В називають *резитолом*. За нагрівання резитол перетворюється на *резит* (стадія С) - твердий, неплавкий і нерозчинний продукт. З резитів виготовляють вироби електротехнічної промисловості.

Формальдегідні смоли є основою деяких іонітів, вони входять до складу клеїв, емалей, просочувальних електроізоляційних лаків тощо.

Конденсаційні полімери виникають також внаслідок утворення складноестерних зв'язків між біфункціональними кислотами і спиртами (поліестерні смоли). Варіюючи кислоти і спирти, можна одержувати різні типи поліестерів. Відомим поліестером є поліетилентерефталат, що використовується для виготовлення *лавсану* (дакрон). З лавсану виготовляють тканини для одягу. Поліетилентерефталат є конденсованим полімером етиленгліколю і терефталевої кислоти.

## ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА.

1. Цветкова Л.Б. Загальна хімія. Частина перша: Навчальний посібник. К.: Каравела. 2022, 398 с.
2. Буклів Р. Л., Курилець О. Г., Зозуля Г. І., Гелеш А. Б. Неорганічна хімія. Частина 1: Електронний навчальний посібник. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2024. 176 с.
3. Неорганічна та органічна хімія: Навч. пос. Ч. 2 / Л.Б. Цветкова, О.П. Романюк. К.: Каравела. 2022, 358 с.
4. Хімія: загальна, неорганічна та органічна / В.П. Басов, В.М. Родіонов. Каравела. 2023. 320 с.
5. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник / С. О. Самойленко, Н. О. Отрошко, О. Ф. Аксьонова, В. О. Добровольська ; Харківський державний університет харчування та торгівлі. – Харків : Світ Книги, 2024. 340 с.
6. Аналітична хімія. Якісний аналіз неорганічних та органічних речовин: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / М. В. Шевряков, Г. О. Рябініна, С. М. Іванищук, М. В. Повстяной. – Херсон: Олді-Плюс. 2024. – 516 с.
7. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу: навчально- методичний посібник / М. В. Шевряков, М.В. Повстяной, Б. В. Яковенко, Т. А. Попович. Херсон : Олді-Плюс, 2024. 404 с.
8. Гузій А.В. Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів/ Гузій А.В., Скоробогатий Я.П., Петровська Н.О. – Львів: Новий світ-2000. 2020 – 432 с.
9. Пономарьова В. Основні класи неорганічних сполук: навч. посіб. 2-ге перевидання. Київ.: Ліра-К, 2022. 96с.
10. Павленко В.О. Давиденко Ю.М., Фрицький І.О. Розчини. Навчальний посібник. Київ: ВПЦ „Київський університет”, 2020. 175 с.
11. Березан О.В. Органічна хімія. – Тернопіль: Підручники та посібники, 2020.–208с.

**Для нотаток**

Навчально-методичне видання

**Хімія та методи аналізу** [Текст]: конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Товарознавство та експертиза в митній справі» галузі знань 07 Управління та адміністрування спеціальності 076 Підприємництво та торгівля денної та заочної форм навчання. /уклад. І. А. Мороз, О.І. Гулай . – Луцьк: ЛНТУ, 2024. – 100 с.

Комп'ютерний набір та верстка: І.А.Мороз, О.І. Гулай,

Підп. до друку «\_\_»\_\_\_\_\_2024 р. Формат 60x84/16. Папір офс.  
Гарн. Таймс. Ум. друк. арк. 5,7.  
Тираж 50 прим.

Інформаційно-видавничий відділ  
Луцького національного технічного університету  
43018, м. Луцьк, вул. Львівська, 75  
Друк – ІВВ Луцького НТУ