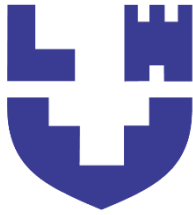


**Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет**



НЕОРГАНІЧНА, ФІЗКОЛОЇДНА ТА АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Конспект лекцій

для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
освітньо-професійної програми «Агрономія» галузі знань
Н Сільське, лісове, рибне господарство та ветеринарна медицина
спеціальності Н1 Агрономія
денної та заочної форм навчання

Луцьк 2026

УДК 54(07)
Н 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 «___» _____ 2026 року.

Голова вченої ради факультету ММТ _____ В.В. Ткачук

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ,
протокол № ___ від «___» _____ 2026 року.
Завідувач кафедри харчових технологій та хімії _____ І.М. Дударев

Укладач: _____ І. А. Мороз, кандидат хімічних наук, доцент 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, завідувач кафедри кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ

Н-46

Неорганічна, фізколоїдна та аналітична хімія [Текст]: конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Агрономія» галузі знань Н Сільське, лісове, рибне господарство та ветеринарна медицина спеціальності Н1 Агрономія денної та заочної форм навчання. /уклад. І. А. Мороз. – Луцьк: Луцький НТУ, 2026. – 120 с.

Коротко подано основні теоретичні положення з основних розділів загальної, неорганічної, фізколоїдної й аналітичної хімії. Призначене для студентів спеціальності Н1 Агрономія денної та заочної форм навчання.

© Мороз І.А., 2026

Зміст

Вступ	4
Лекція 1. Основні поняття та закони хімії	5
Лекція 2. Будова атома. Періодичний закон і періодична система	9
Лекція 3. Хімічний зв'язок	15
Лекція 4. Основні класи неорганічних сполук	21
Лекція 5. Координаційні сполуки	27
Лекція 6. Розчини	32
Лекція 7. Окисно-відновні та електрохімічні процеси	40
Лекція 8. Основи хімічної термодинаміки	45
Лекція 9. Хімічна кінетика	50
Лекція 10. Хімічна рівновага	56
Лекція 11. Адсорбційні рівноваги	59
Лекція 12. Головні поняття колоїдної хімії	66
Лекція 13. Отримання та очищення колоїдних дисперсних систем	70
Лекція 14. Стійкість ліофільних дисперсних систем	77
Лекція 15. Агрегативна стійкість і коагуляція ліофобних дисперсних систем	81
Лекція 16. Властивості дисперсних систем	85
Лекція 17. Предмет аналітичної хімії	92
Лекція 18. Системи якісного аналізу катіонів та аніонів	96
Лекція 19. Закономірності протікання реакцій в гомогенних системах	99
Лекція 20. Кількісний хімічний аналіз. Гравіметрія	104
Лекція 21. Хімічні титриметричні методи аналізу	108
Лекція 22. Фізико-хімічні методи. Оптичні методи аналізу	112
Рекомендована література	118

Вступ

Завданням неорганічної, фізикоїдної та аналітичної хімії є формування у студентів хімічного мислення і діалектичного світогляду, засвоєння основних теорій і законів хімії, закономірностей хімічних перетворень і властивостей речовин, ознайомлення з технікою виконання деяких лабораторних прийомів та хімічних розрахунків, вироблення навиків самостійної роботи в хімічній лабораторії, оцінки та узагальнення одержаних результатів.

Вивчення даної дисципліни необхідне і для забезпечення розумних взаємин з природою. Відсутність елементарної хімічної культури негативно відбивається на стані оточуючого середовища і людства. Тому неорганічна, фізикоїдна та аналітична хімія є однією з фундаментальних природничо-наукових дисциплін, що складають базову підготовку фахівців у галузі агрономії і забезпечують майбутніх агрономів фундаментальними знаннями та практичними навичками, необхідними для розуміння та управління складними хімічними процесами, що відбуваються у ґрунті, рослинах та сільськогосподарських системах. Ці розділи хімії є вкрай важливими для підготовки високваліфікованих спеціалістів, здатних ефективно вирішувати завдання сучасного сільського господарства, а також для успішного подальшого вивчення інших загальнонаукових і спеціальних дисциплін.

Лекційний курс розроблений відповідно до робочої програми навчальної дисципліни «Неорганічна, фізикоїдна та аналітична хімія» і включає 22 теми.

Конспект лекцій має на меті допомогти студенту у вивченні дисципліни, краще підготуватися до виконання лабораторних робіт, самостійної роботи і складання іспиту.

Автор має сподівання, що конспект допоможе студенту в надбанні базових знань, зокрема в галузі агрономії, які стануть основою вивчення спеціальних дисциплін; суттєво підвищить загальноосвітній рівень та розширить професійний світогляд, що сприятиме успіху кар'єри фахівця.

Основні поняття та закони хімії

1. Вступ. Предмет хімії;
2. Основні поняття хімії;
3. Основні закони хімії.

1. Вступ. Предмет хімії

У житті людей хімія відіграє надзвичайно важливу роль і є однією з рушійних сил технічного поступу цивілізації. Немає жодної галузі виробництва, де б не застосовували хімію чи її продукцію: переробка природної сировини дає необхідні матеріали для життєдіяльності людини – метали, скло, кераміку, пластмаси, каучуки, полімери та ін. Використовуючи теоретичні засади, хімія сьогодні забезпечує цілеспрямований синтез нових речовин з унікальними і корисними властивостями.

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

Предмет хімії – хімічні елементи та їхні сполуки, а також закономірності перебігу різноманітних хімічних реакцій. Хімічні реакції – це процеси утворення з простих за складом речовин більш складних, перехід одних складних речовин у інші, розкладання складних речовин на простіші за складом.

Знання з хімії конче необхідні для плідної творчої роботи інженера будь-якої спеціальності. Сучасний інженер має справу зі складними фізико-хімічними процесами та різними конструкційними матеріалами, властивості яких він повинен добре знати.

Майбутній розвиток техніки можуть забезпечувати лише нові технології, виробництво нових матеріалів, їх обробка, математичне моделювання хімічних та фізико-хімічних процесів атомно-молекулярного рівня, керування цими перетвореннями. Міждисциплінарне вивчення цих процесів для ґрунтовної спеціалізації – формула підготовки сучасного спеціаліста. Отже, у технічних вузах необхідне поглиблене вивчення хімії. Студент має ґрунтовно проникати в таємниці процесів і глибоко розуміти їх. Це дасть йому можливість у майбутньому вирішувати складні питання технології на науковій основі. Знання з хімії повинні базуватись на експериментальних фактах, теоретичних висновках та основних законах природи.

2. Основні поняття хімії.

Атом – найменша елементарна нейтральна частинка хімічного елемента, що є носієм усіх його властивостей. Атом складається з позитивно зарядженого ядра і негативно зарядженої електронної оболонки (рис. 1).

До складу атомного ядра входять ядерні частинки нуклони. **Нуклони** – це позитивно заряджені протони й електронейтральні нейтрони. Електронна оболонка, розмір якої визначає радіус усього атома, – це сукупність електронів. Кількість протонів в атомі завжди рівна кількості електронів. Завдяки рівності за абсолютною величиною зарядів протонів і електронів атом є електронейтральною частинкою. Маси протону і нейтрону є майже однаковими, а маса електрона у 1836 разів меншої від їх мас, тому уся маса атома фактично зосереджена в його ядрі.

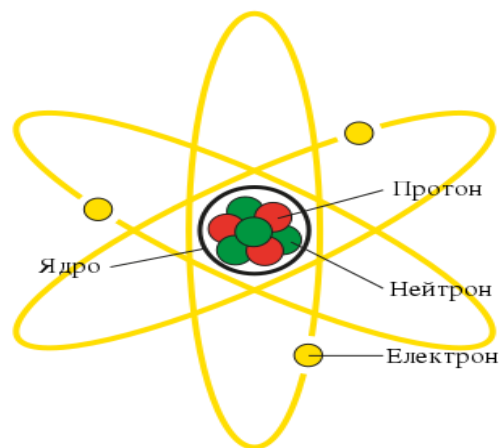


Рис. 1. Спрощена модель будови атома

Кількісними характеристиками атома є заряд ядра і відносна атомна маса A_r .

Ці величини зазначаються у періодичній системі елементів. Відповідно до закону Мозлі заряд ядра атома дорівнює порядковому номеру елемента.

Зважаючи на дуже малу масу атомів, їх масу прийнято вимірювати в атомних одиницях маси. 1 а.о.м. ($1,66 \cdot 10^{-27}$ кг) – це 1/12 маси атома Карбону.

Відносна атомна маса A_r – це фізична величина, що дорівнює відношенню середньої маси атома елемента до однієї дванадцятої маси атома Карбону.

Маси атомів в одиницях а.о.м. наведені в таблиці періодичної системи елементів (ПСЕ).

Йон – це заряджена частинка, яка утворюється при відщепленні або приєднанні електронів атомами (рис.2). Позитивно заряджені йони називаються катіонами, негативно заряджені – аніонами.

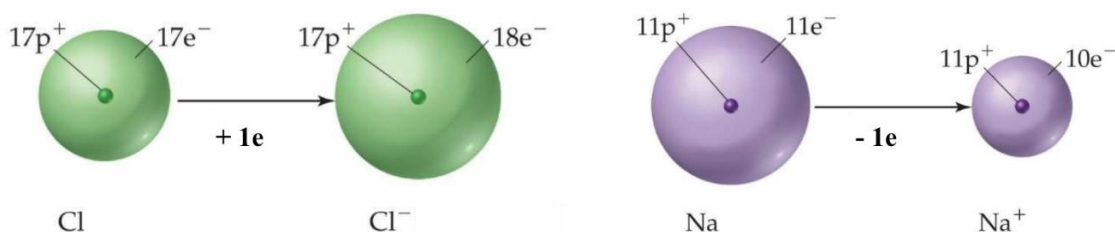


Рис.2. Схема утворення йонів.

Хімічний елемент – сукупність атомів з певним зарядом ядра (протонним числом) і однаковими властивостями.

Нині відомо 118 хімічних елементів: з них 89 виявлені у природі, а інші отримані штучно під час ядерних реакцій. Кожен хімічний елемент має власну назву та символ, які записуються з великої літери. До прикладу, Fe – Ферум, O – Оксиген, C – Карбон тощо.

Носієм властивостей хімічних елементів є атом. Основною кількісною характеристикою елемента є заряд ядра його атомів Z , що збігається з порядковим номером елемента.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка здатна до самостійного існування, і зберігає хімічні властивості речовини.

Молекули складаються з атомів, які сполучені між собою хімічними зв'язками у певній послідовності і певним чином орієнтовані у просторі (рис.3).



Рис.3. Схематичні моделі молекул

Відносна молекулярна маса M_r – це відношення середньої маси молекули речовини до 1/12 маси атома Карбону. Цю величину обчислюють складаючи відносні атомні маси елементів, які входять до складу молекули.

Будь яка речовина є сукупністю атомів, молекул або йонів. Тому за складом речовини поділяють на **прості** і **складні**. Прості речовини складаються з атомів одного хімічного елемента, складні – з різних.

На сьогодні налічують понад 500 простих речовин, а елементів відомо усього 118. Така розбіжність пояснюється явищем алотропії.

Алотропія – це здатність елемента утворювати декілька простих, відмінних за властивостями речовин, які називаються **алотропними модифікаціями**, або **алотропами**. До прикладу, елемент Оксиген утворює два алотропи: кисень O_2 і озон O_3 ; елементи Фосфор P,

Сульфур S – по декілька алотропних модифікацій. Елемент Карбон С утворює такі алотропні модифікації: алмаз, графіт, карбін та фулерен.

Одною з основних фізичних величин є кількість речовини.

Кількість речовини – це фізична величина, що визначається кількістю часток – структурних елементів речовини (молекул, атомів, іонів). Одиницею кількості речовини є моль.

Моль – це кількість речовини, яка містить $6,02 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць, тобто атомів, молекул або іонів. Величину $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ називають **сталою Авогадро**. Масу речовини, що взята в кількості 1 моль, називають **молярною масою** і позначають літерою **M**.

Хімічні реакції – це процеси перетворення одних речовин на інші, що відрізняються від вихідних за складом і властивостями, якщо при цьому не відбувається зміни складу ядер атомів.

3. Основні закони хімії.

До основних законів хімії належать наступні закони:

Закон збереження маси (відкритий М.В. Ломоносовим у 1748 р.): «Маса речовин, що вступають в хімічну реакцію дорівнює масі речовин, що утворюються в результаті цієї реакції». У 1789 р. закон збереження маси незалежно від М.В. Ломоносова відкрив А. Лавуаз'є, який довів, що під час реакції залишається сталою не тільки загальна маса речовини, а й маса кожного з елементів речовин, що взаємодіють. Цей закон є фундаментальним законом природи.

У 1842 р. Майєр відкрив другу частину фундаментального закону природи – **закон збереження енергії**: «Енергія не виникає і не зникає безслідно, а лише перетворюється з однієї форми в іншу в еквівалентних кількостях».

Закон кратних відношень (встановлений Дж. Дальтоном у 1803 р.): «Якщо два елементи утворюють між собою кілька сполук молекулярної будови, та маси одного елемента, що приходяться на певну масу другого елемента, відносяться в цих сполуках між собою як цілі числа».

Закон сталості складу (сформульований Ж. Прустом у 1808 р.): «Хімічні сполуки з молекулярною будовою незалежно від способу їх добування мають сталий якісний і кількісний склад, причому відносні кількості атомів в молекулі виражаються цілими числами».

Закон Авогадро (відкритий Авогадро у 1811 році): «В однакових об'ємах будь-яких газів за однакових зовнішніх умов міститься однакове число молекул» (рис.4).



N (молекул газу) = const за умови $P, V, T = \text{const}$

Рис. 4. Закон Авогадро

Із закону Авогадро можна зробити два висновки:

– 1 моль будь-якого газу за сталих умов завжди займає один і той самий об'єм (за н.у. цей об'єм дорівнює 22,4 л);

– густини двох газів за однакових умов прямо пропорційні їх молярним масам.

Рівняння стану газу Менделєєва – Клапейрона має вигляд:

$$pV = m/M \cdot RT, \quad (1.1)$$

де V – об'єм газу, м^3 ; p – тиск, Па; T – температура, К; m – маса газу, г; M – молярна маса газу, г/моль; $R = 8,31$ Дж/град· моль – універсальна газова постійна.

Закон еквівалентів (відкрити Ріхтером 1792 – 1794 р.р.): «Речовини реагують між собою у кількостях, що пропорційні молярним масам їх еквівалентів».

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{E_1}}{M_{E_2}} \quad (1.2)$$

де m_1 і m_2 – маси реагуючих речовин, M_{E_1} і M_{E_2} – молярні маси їх еквівалентів.

Закон еквівалентів широко застосовують під час хімічних розрахунків.

Еквівалентом елементу називають таку його кількість, що сполучається з одним молем Гідрогену або заміщує його у хімічних реакціях. Еквівалент речовини може мати різні значення в залежності від того, в яку реакцію вступає ця речовина.

Еквівалент – це фактично одна частка молекули чи іншої частинки, яка відповідає одному атому Н чи йону H^+ (рис.5).

Число, що показує, яка частина молекули чи іншої частинки речовини відповідає еквіваленту, називається фактором еквівалентності f_E .

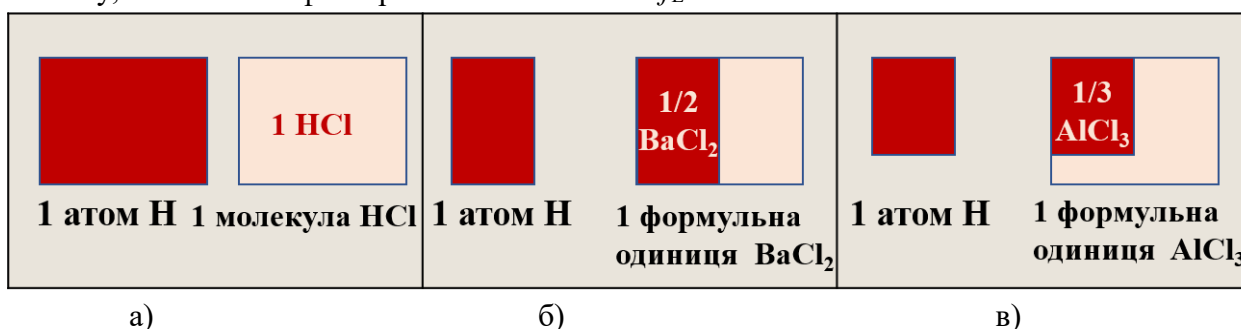


Рис.5. Еквівалент і фактор еквівалентності: а) $f_E(\text{HCl}) = 1$; б) $f_E(\text{BaCl}_2) = 1/2$;
в) $f_E(\text{AlCl}_3) = 1/3$.

Кількість еквіваленту вимірюється в молях, як і будь-яка кількість речовини. Маса 1 моль еквіваленту називають **молярною масою еквівалента**.

Молярна маса еквівалента елемента дорівнює відношенню атомної маси елемента до його валентності в даній сполуці:

$$M_E(E) = A_r(E) / V, \text{ де } V - \text{валентність.}$$

$$M_E(\text{Cl}) = 35,45 \text{ г/моль-екв, } M_E(\text{S}) = 32/2 = 16 \text{ г/моль-екв, } M_E(\text{C}) = 12/4 = 3 \text{ г/моль-екв.}$$

Молярна маса еквівалента кислоти рівна

$$M_E = M / \text{основність (г/моль-екв).}$$

$$M_E(\text{HCl}) = 36,5/1 = 36,5 \text{ г/моль-екв,}$$

$$M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль-екв,}$$

$$M_E(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/3 = 32,67 \text{ г/моль-екв.}$$

Молярна маса еквівалента основи

$$M_E = M / \text{кислотність (г/моль).}$$

$$M_E(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль-екв,}$$

$$M_E(\text{Ba(OH)}_2) = 137/2 = 85,5 \text{ г/моль-екв.}$$

Молярна маса еквівалента солі

$$M_E = M / \text{Взаг (г/моль-екв).}$$

$$M_E(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль-екв,}$$

$$M_E(\text{CaCO}_3) = 100/2 = 50 \text{ г/моль-екв,}$$

$$M_E(\text{AlCl}_3) = 133,5/3 = 44,5 \text{ г/моль-екв.}$$

Електронна будова атома. Періодичний закон і періодична система.

1. Перші моделі будови атома;
2. Хвильові властивості електрона;
3. Електронна будова атома та стан електронів у атомі;
4. Періодична система елементів

1. Перші моделі будови атома.

Сучасне вчення про будову атомів стало розвиватися після відкриття і вивчення властивостей електрона та явища радіоактивності. Було встановлено, що електрон має негативний заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, який є найменшим елементарним зарядом і тому прийнятий за відносну одиницю (-1). Маса електрона ($9,1 \cdot 10^{-31}$ кг) становить 1/1837 маси атома Гідрогену.

Першою моделлю будови атома була **модель Томсона (Джозеф Томсон, 1903р.)**

Атом уявляв у вигляді суцільної позитивно зарядженої сфери, в якій розміщені незначні за розмірами електрони. Електрони в атомі розташовані пошарово і хімічні властивості елементів визначаються лише зовнішнім шаром електронів. Модель була здатна пояснити лише деякі властивості атома (випромінювання, розсіювання, поглинання світла).

Першу наукову теорію будови атомів запропонував у **1911 р. англійський вчений Е. Резерфорд (планетарна модель)** (1871-1937), який вивчав походження α -променів (спрямований потік ядер гелію ${}^4_2\text{He}^{2+}$) крізь металічні пластинки з олова або золота. Було зроблено висновок, що практично вся маса атома зосереджена в дуже малому об'ємі, названому ядром, а основний об'єм атома заповнений легкими частинками – електронами. Ядро має позитивний заряд, його радіус становить $10^{-5} \dots 10^{-4}$ радіуса атома. Рух електрона навколо ядра уявлявся аналогічним руху планет навколо Сонця, незважаючи на величезну різницю у розмірах цих систем. Тому запропоновану модель будови атома назвали *планетарною*. Уявлення Резерфорда про ядро і електронну оболонку атома – важливий внесок у розвиток науки.

Однак запропонована Е.Резерфордом модель атома не конкретизувала форми і положення у просторі орбіт, якими рухаються електрони; деякі її положення суперечили висновкам класичної електродинаміки. Теорія Е.Резерфорда також не могла пояснити, чому світло, що випромінюється збудженими атомами, має не суцільний, а лінійчатий спектр; чому електрон, який рухаючись постійно втрачає енергію і не падає на ядро?

Подальшого розвитку теорія будови електронної оболонки набула в працях датського вченого **Н.Бора** (1885-1962). Більш відома нам ця теорія під назвою **постулатів Бора (1913р.)** Під час розробки теорії Н.Бор використав висунуте німецьким вченим М.Планком (1858-1947) положення про те, що енергія випромінюється не суцільним потоком, а певними порціями (квантами). Енергія кванта залежить від частоти коливань ν :

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

де h – стала Планка, яка дорівнює $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, а ν змінюється в широких межах, в залежності від чого змінюється енергія випромінювання.

Н. Бор висловив думку, що кванти випромінюються атомом, коли електрони переходять з однієї орбіти на іншу. Щоб пояснити випромінювання атомами квантів з певною енергією, що відповідають утворенню відповідних ліній у спектрі, треба було припустити існування в атомах стаціонарних орбіт з певним запасом енергії. Н. Бор сформулював два постулати (положення), які лягли в основу його теорії будови атома:

1. Електрон в атомі не випромінює енергію, якщо рухається особливими або квантовими орбітами, на яких його момент кількості руху дорівнює $n \cdot \frac{h}{2\pi}$, де n – номер орбіти.

2. Перехід електрона з більш віддаленої на ближчу до ядра нижчу орбіту атома з меншою енергією супроводжується випромінюванням порції енергії, яка дорівнює різниці енергій електрона на цих орбітах: $h\nu = E_2 - E_1$. Для зворотного переходу з нижчої орбіти на вищу треба таку ж кількість енергії затратити.

Теорію Бора не можна було застосувати до багатоелектронних атомів, оскільки вона враховувала лише корпускулярні властивості електрона, тим часом як електрон має властивості не тільки матеріальної частинки, а й хвилі.

2. Хвильові властивості електрона.

Теорія Бора була зручною та наочною, проте її успіхи обмежувались лише атомом Гідрогену. Виявилось, що теорія не враховувала електростатичні сили відштовхування, які діють в багатоелектронних системах. Окрім того, Бор розглядав електрон лише як матеріальну частинку.

Сучасна теорія будови атома ґрунтується на законах *квантової механіки* – науки, яка вивчає рух мікрооб'єктів у силових полях.

У 20-х роках ХХ століття завдяки роботам де Бройля, Шредінгера та Гейзенберга були розроблені основи теорії про корпускулярно-хвильову природу світлового випромінювання.

Французький вчений Луї де Бройль припустив, що двоїста корпускулярно-хвильова природа властива всім матеріальним частинкам, тобто будь-якій частинці з масою m і швидкістю руху v відповідає хвильовий процес.

Двоїстість властивостей електрона виявляється в тому, що він з одного боку має властивості частинки (певну масу спокою), а з другого боку його рух можна описати певною амплітудою, довжиною хвилі, частотою коливань.

Отже, електрон одночасно володіє як властивостями матеріальної частинки так і хвилі.

Електрон рухається по всьому об'єму атома і може перебувати в будь-якій частині простору навколо ядра. Не можна говорити про якусь певну траєкторію руху електрона, можна лише судити про той чи інший ступінь ймовірності перебування електрона в даній точці простору. Цю ймовірність визначають за допомогою хвильового рівняння Шредінгера:

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

m_e – маса електрона;

h – стала Планка;

E – повна енергія електрона;

U – потенціальна енергія електрона;

ψ – хвильова функція.

У процесі розв'язання хвильового рівняння знаходять значення хвильової функції ψ (пси) у різних точках навколоядерного простору $\psi(x, y, z)$. Квадрат хвильової функції $|\psi|^2$ є пропорційним ймовірності перебування електрона в даному елементарному об'ємі з координатами x, y, z . Розподіл ймовірностей перебування електрона в навколоядерному просторі зображають у вигляді *електронної хмари*, густина якої на різних ділянках пропорційна ймовірності перебування там електрона.

У 1925 році Гейзенберг запропонував **принцип невизначеності**, згідно з яким не можна одночасно встановити місце положення електрона в просторі і його швидкість або імпульс.

Як модель стану електрона прийнято уявлення про електронну хмару, густина відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності перебування там електрона. Максимальна густина відповідає найбільшій ймовірності перебування електрона.

Простір навколо ядра, в якому найбільш ймовірне перебування електрона, називають орбітальною.

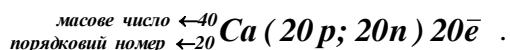
3. Електронна будова атома та стан електронів у атомі.

За сучасними уявленнями *атом* – електронейтральна система, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно зарядженої електронної оболонки.

Ядро – це центральна позитивно заряджена частина атома, в якій зосереджена його маса.

Основні складові ядра – протони і нейтрони.

Отже, *порядковий номер* елемента – визначає величину позитивного заряду ядра, число протонів у ядрі та число електронів у нейтральному атомі. За місцем елемента у періодичній системі легко встановити будову його атома, наприклад:



Загальне число протонів Z і нейтронів N дорівнює масовому числу A , що відповідає атомній масі ізотопу (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика основних складових частин атома

Назва	Символ	Маса (а.о.м.)	Заряд	Кількість в атомі
1. Ядро				
<i>Протон</i>	1_1p	1	+1	Z
<i>Нейтрон</i>	1_0n	1	0	$N = A - Z$
2. Електронна оболонка				
<i>Електрон</i>	\bar{e}	1/1836	-1	Z

Ізотопи – різновиди атомів одного елемента, які мають однакові заряди ядер, але різні масові числа. Ізотопи відомі для всіх елементів.

Наприклад, ізотопи кальцію: ${}^{40}_{20}\text{Ca} (20p; 20n)$ і ${}^{42}_{20}\text{Ca} (20p; 22n)$.

Атомна маса елемента – це середнє арифметичне значень масових чисел всіх його природних ізотопів з урахуванням їх поширеності.

Ізобари – елементи, які мають однакові масові числа, але різні заряди ядер:



Для характеристики стану електронів у атомі використовують набір чотирьох квантових чисел (кв. ч.). За допомогою трьох квантових чисел: n – головного, l – орбітального (побічного), m – магнітного, значення яких одержується із рівняння Шредингера, можна описати стан електрона при його русі навколо ядра. Четверте – спінове квантове число m_s характеризує рух електрона навколо власної осі.

Головне квантове число n характеризує енергію електрона і визначає енергетичний рівень електрона в атомі.

Набуває значень $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots \infty$.

Електрони з однаковим значенням n перебувають на одному енергетичному рівні.

Енергетичний рівень – це сукупність орбіталей з однаковим значенням головного квантового числа n . Відповідні позначення:

Головне квантове число $1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7$

Енергетичний рівень $K \ L \ M \ N \ O \ P \ Q$

Чим далі від ядра, тим більша енергія енергетичного рівня.

Орбітальне (побічне) квантове число l визначає форму орбіталі і уточнює значення енергії електрона в межах енергетичного рівня. Визначає енергетичний підрівень. Набуває значень від 0 до $(n - 1)$. Позначення:

Побічне квантове число l : 0 1 2 3

Енергетичний підрівень: s p d f

Кожному енергетичному рівню з певним значенням n відповідає набір енергетичних підрівнів із значенням l від 0 до $(n-1)$. Наприклад:

$$n = 1 \quad l = 0 (s)$$

$$n = 2 \quad l = 0 (s); l = 1 (p)$$

$$n = 3 \quad l = 0 (s); l = 1 (p); l = 2 (d)$$

$$n = 4 \quad l = 0 (s); l = 1 (p); l = 2 (d); l = 3 (f)$$

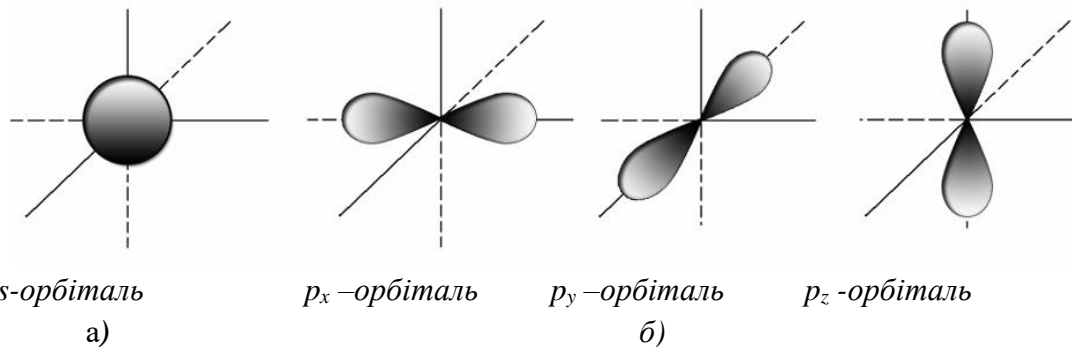
Кожному значенню l відповідають орбіталі певної форми. Орбіталь s -підрівня має форму кулі, орбіталі p -підрівня – об'ємної «вісімки», d -підрівень – комбінація «вісімок» або «вісімки» і тора. Електрони, що перебувають у s, p, d, f -станах називають відповідно s, p, d, f -електронами.

Електрони, що знаходяться на одному енергетичному підрівні по різному взаємодіють з магнітним полем атома. Електромагнітні властивості електрона визначає магнітне квантове число.

Магнітне квантове число m_l показує орієнтацію електронної орбіталі у просторі (рис. 6).

Може набувати значень від $-l$ до $+l$:

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



s -орбіталь

а)

p_x -орбіталь

p_y -орбіталь

б)

p_z -орбіталь

Рис. 6. Напрявленість в просторі атомних орбіталей: а – s -орбіталь; б – p -орбіталь.

Сума значень m_l визначає число орбіталей даного виду. Наприклад:

$$l = 0(s); m_l = 0 \quad (\text{одна } s \text{- орбіталь})$$

$$l = 1(p); m_l = -1; 0; 1 \quad (\text{три } p \text{- орбіталі})$$

$$l = 2(d); m_l = -2; -1; 0; 1; 2 \quad (\text{п'ять } d \text{- орбіталей})$$

$$l = 3(f); m_l = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3 \quad (\text{сім } f \text{- орбіталей}).$$

Головне, орбітальне і магнітне квантові числа описують атомну електронну орбіталь.

Спінове квантове число m_s – визначає момент кількості руху електрона під час його руху навколо власної осі. Приймає два значення:

$$m_s = -1/2; \quad m_s = +1/2$$

Розподіл електронів на енергетичних рівнях атома відбувається відповідно до таких принципів.

Принцип Паулі

В атомі не може бути навіть двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел, тобто на одній орбіталі знаходиться не більше 2-х електронів, які мають протилежні спіни.

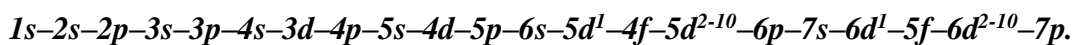
Орбіталь з 2-ма електронами, спіни яких протилежні – квантова комірка.

За принципом Паулі можна розрахувати максимальне число електронів на орбіталі, підрівні, рівні. На кожній орбіталі – по $2\bar{e}$, тому на s -підрівні – $2\bar{e}$; на p -підрівні – $6\bar{e}$;

на d - підрівні – $10\bar{e}$; на f - підрівні – $14\bar{e}$. Максимальне число електронів на енергетичному рівні $2n^2$, де n – головне квантове число.

Принцип найменшого запасу енергії (правило Клечковського)

Електрони в атомах розміщуються на енергетичних рівнях і підрівнях у порядку зростання їх енергії, починаючи від найменшої, тобто в порядку зростання суми $(n+l)$. Заповнення відбувається в такій послідовності:

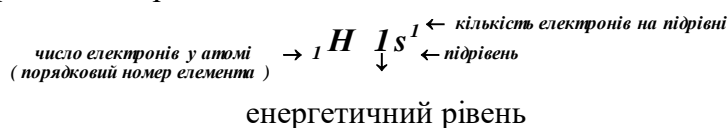


Правило Гунда

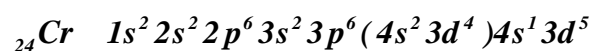
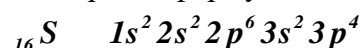
У межах даного підрівня електрони розміщуються так, щоб модуль суми їх спінових чисел був максимальним. Тому електрони на підрівні займають орбіталі спочатку по одному на орбіталь, а потім – по двоє.

Електронні формули атомів

Будову електронних оболонок атомів відображають за допомогою електронних формул або конфігурацій. Електронна формула – це умовне зображення розподілу електронів по орбіталах на енергетичних рівнях і підрівнях. Наприклад:



Електронні формули атомів Сульфуру і Хрому:



Графічні зображення враховують значення спінового квантового числа. Наприклад, 2 електрони з протилежними спінами на орбіталі $1s$ зображують так: $[\uparrow\downarrow] 1s^2$

4. Періодична система елементів.

Періодичний закон є одним з найважливіших законів природи. Честь відкриття періодичного закону належить великому російському хіміку Д.І. Менделєєву (1869 р.). Сучасне формулювання періодичного закону: *властивості елементів та їх сполук перебувають у періодичній залежності від величини заряду ядер атомів.*

Періодична система є графічним відображенням періодичного закону. Вона складається із семи періодів і восьми груп.

Період – це горизонтальний ряд (чи два ряди), де елементи розміщені в порядку зростання порядкового номера (протонного числа). Період, який складається з одного ряду – малий, з двох рядів (парного і непарного) – великий.

Група – це вертикальний стовпчик, у якому розміщені подібні за властивостями елементи. Група складається з підгруп: головної і побічної. У підгрупах розташовані елементи, що є електронними аналогами. Будова зовнішнього енергетичного рівня їх атомів повторюється.

Елементи, в атомах яких останнім заповнюється s - підрівень називаються s - *елементами*, вони розміщуються в головних підгрупах I-II груп. Електронна формула зовнішнього енергетичного рівня ns^{1-2} .

Елементи, в атомах яких останнім заповнюється p - підрівень називаються p - *елементами*, вони розміщуються в головних підгрупах III-VIII груп. Електронна формула зовнішнього енергетичного рівня $ns^2 np^{1-6}$.

Елементи, в атомах яких останнім заповнюється d - підрівень називаються d - *елементами*, вони займають всі побічні підгрупи. Електронна формула $ns^{1-2} (n-1)d^{1-10}$.

f - елементи – лантаноїди, актиноїди, знаходяться у III групі, побічній підгрупі, виділені в окремі ряди у кінці таблиці. Електронна формула: $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{l-14}$.

Електронна будова зовнішнього енергетичного рівня атома визначає хімічний характер елемента. Елементи, атоми яких мають 1 - 2 електрони на зовнішньому *s*- підрівні проявляють металічні властивості. Таку будову мають *s*- і *d*- елементи.

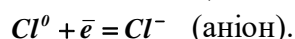
s- елементи – типові метали (крім **H** і **He**), їх оксиди – основні, а гідрати оксидів – основи. Металічні властивості елементів і основний характер сполук посилюється у групах із збільшенням порядкового номера. Виняток: оксид і гідроксид берилію мають амфотерні властивості.

d- елементи – перехідні метали. У низьких ступенях окиснення (+1, +2, +3) їх оксиди і гідроксиди основні, у вищих ступенях окиснення (+5, +6, +7, +8) – оксиди та гідроксиди кислотні. У проміжних ступенях окиснення (+3, +4) оксиди та гідроксиди переважно мають амфотерний характер.

f- елементи – як *d*- елементи.

p- елементи: діагональ **B – At** ділить *p*- елементи на *p*- метали і *p*- неметали. Верхній правий кут-неметали, лівий нижній – *p*- метали. Оксиди і гідрати оксидів *p*- неметалів виключно кислотні, а *p*- металів, як правило, амфотерні. Виняток становить VIII група – інертні гази, через завершеність зовнішнього енергетичного рівня вони не утворюють сполук валентного характеру.

Будова електронних оболонок атомів, на відміну від атомних ядер, може досить легко змінюватися: зовнішній енергетичний рівень може і поповнюватися електронами і втрачати їх. При цьому електронейтральний атом перетворюється у заряджену частинку – іон. Наприклад:



Енергія, яку необхідно затратити для відриву електрона від атома називається *енергією іонізації* (*I*, кДж/моль, еВ/атом). Наступний електрон відірвати від додатньо зарядженого катіона трудніше, тому:

$$I_1 < I_2 < I_3.$$

Приєднання електрона до атома супроводиться виділенням енергії. Енергія, яка виділяється при приєднанні електрона до атома, називається *енергією спорідненості до електрона* (*E*, кДж/моль).

Електронегативність атома (*E*) – середнє арифметичне значень його енергії іонізації та енергії спорідненості до електрона.

Відносна електронегативність характеризує здатність атома утримувати електрон.

Із збільшенням порядкового номера елемента у *групах* зростає атомний радіус, тому енергія іонізації і енергія спорідненості до електрона зменшуються, отже, зменшується і електронегативність.

У *періодах* збільшення порядкового номера (тобто позитивного заряду ядра) при збереженні кількості ергетичних рівнів приводить до зменшення атомних радіусів. Тому по періоду енергія іонізації, спорідненість до електрона та електронегативність зростають.

Така зміна енергетичних характеристик атомів визначає зміну хімічних властивостей елементів. Металічні властивості, які оцінюються здатністю віддавати електрони (відновлююча здатність) посилюються по групах і послаблюються по періодах. Здатність приєднувати електрони – окисна здатність, властива для неметалів; вона, навпаки, по групах зменшується, а в періодах – зростає. Чим менша електронегативність атома, тим сильніші металічні властивості проявляє елемент.

Лекція 3
Хімічний зв'язок

1. Причини утворення хімічного зв'язку та його типи.
2. Характеристики хімічного зв'язку;
3. Зв'язок між типом хімічного зв'язку, будовою речовини та її фізичними властивостями.

1. Причини утворення хімічного зв'язку та його типи.

У природі будь-яка матеріальна система спонтанно намагається досягти стану, що характеризується мінімальною потенціальною енергією, тобто **стану максимальної стабільності**.

Зв'язок, що утворюється між атомами однакових або різних елементів для досягнення енергетично стабільного стану **називається хімічним зв'язком**.

За рахунок наявності зарядів протилежного знаку між двома атомами виникають сили притягання (ядро-електрони) і відштовхування (ядро-ядро; електрони-електрони) (рис. 7). Зрозуміло, що система буде стійкою, якщо сили притягання переважають над силами відштовхування.

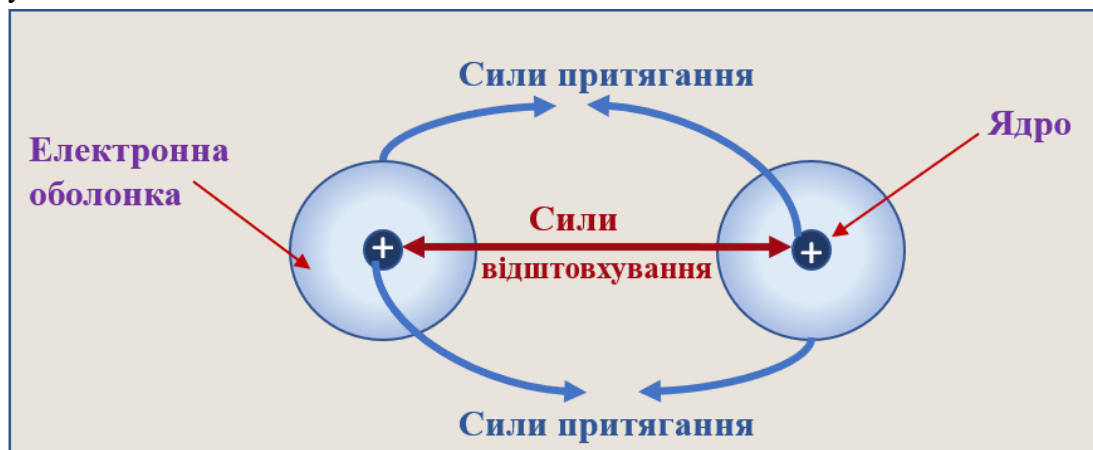


Рис. 7. баланс сил притягання та відштовхування під час утворення хімічного зв'язку.

Отже, рушійною силою утворення хімічного зв'язку є прагнення ізольованих атомів до виграшу в енергії, який досягається при їх об'єднанні в систему; стійкість системи забезпечується виникненням області підвищеної густини негативного електричного заряду в між'ядерному просторі.

При утворенні хімічного зв'язку найважливішими є електрони зовнішнього шару, тобто валентні електрони, які утримуються ядром найменш міцно. Саме тому будова електронної конфігурації атомів є визначальним чинником при утворенні хімічного зв'язку. Для пояснення причин утворення зв'язку Льюїс запропонував **правило октету: Найбільш стабільними й енергетично вигідними є зовнішні оболонки атомів, які мають електронні конфігурації благородних газів, тобто такі, що містять два (у випадку найближчого до ядра енергетичного рівня) або вісім електронів.**

Розрізняють п'ять основних типів зв'язку : ковалентний, йонний, металевий, водневий і ван-дер-ваальсовий (рис.8).

Основним типом внутрішньомолекулярного хімічного зв'язку є **ковалентний**. Це зв'язок, який формується за допомогою спільних електронних пар.

Спільна електронна пара може однаково належати атомам, що взаємодіють між собою або зміщуватись в той чи інший бік, залежно від природи атомів, які взаємодіють між собою Для оцінки здатності атома елемента відтягувати до себе електрону густину, користуються значенням відносної електронегативності (ЕН). Чим більше значення ЕН атома, тим сильніше він притягує спільні електронні пари. Якщо в сполуці з ковалентним зв'язком спільна електронна пара рівновіддалена від обох атомів, то такий зв'язок називають неполярним. Якщо ж спостерігають несиметричний розподіл електронної густини між атомами з різною ЕН зв'язок стає полярним. З ростом ΔEN

ступінь ковалентності зв'язку зменшується і зростає ступінь йонності зв'язку. У крайньому випадку такий зв'язок стає йонним.

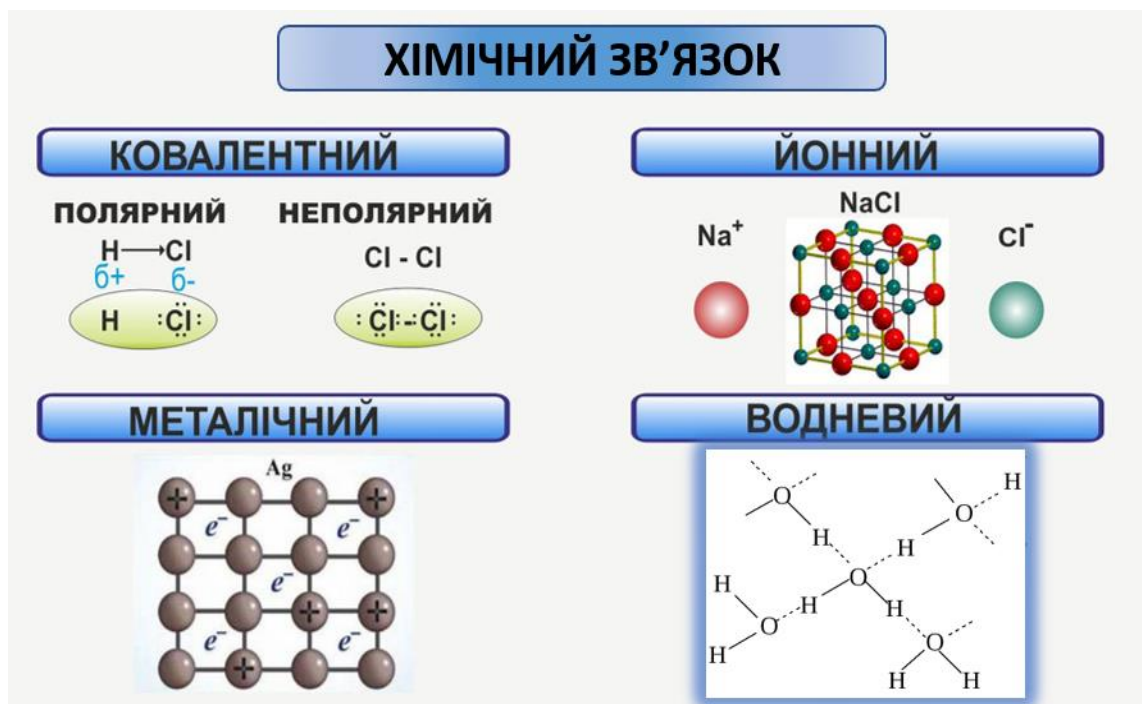


Рис.8. Основні типи хімічного зв'язку.

Йонний зв'язок – міцний хімічний зв'язок, що утворюється між атомами, які мають суттєву відмінність у значенні електронегативності ($\Delta EN > 1,7$ за Полінгом) в результаті зміщення електронної густини до найбільш електронегативного атома. Між утвореними йонами виникає значне електростатичне притягання, утворюється йонний зв'язок.

Повного 100% зміщення електронної густини до атома з більшою EN не відбувається навіть в найбільш сполуках, з найбільш вираженим йонним характером. Це пояснюють, зокрема, впливом зарядів йонів, що утворилися, на електронні оболонки один одного, тобто їх взаємною поляризацією.

Основними характеристиками йонного зв'язку, на відміну від ковалентного, є ненапрявленість і ненасичуваність. Усі сполуки йонного типу мають високу розчинність в полярних розчинниках (вода, кислоти і т. д.).

Металевий зв'язок. У вузлах кристалічних ґраток металів знаходяться позитивні йони, а в міжвузлях – валентні електрони ("електронний газ", усупільнені електрони), за рахунок яких утримується зв'язок між йонами. Усупільнені електрони здатні легко переміщуватися усередині кристалу. Навіть незначне прикладене збудження призводить до міграції електронів. Цим пояснюють високу тепло- і електропровідність металів.

Ван-дер-ваальсовий зв'язок – це найбільш універсальний вид міжмолекулярної взаємодії. Він відноситься до зв'язку невалентного типу, що виникає без передачі атомами електронів. Міжмолекулярні взаємодії здійснюються за допомогою кулонівських сил взаємодії між електронами і ядрами однієї молекули і ядрами та електронами іншої.

Можна виділити наступні сили, які здійснюють міжмолекулярну взаємодію: орієнтаційні (диполь-дипольна між полярними молекулами), індукційні, або поляризаційні (вплив полярної молекули на неполярну) і дисперсійні (проявляються під час взаємодії частинок за рахунок виникнення миттєвих мікродиполів, індукованих рухом електронів і коливанням ядер). Міжмолекулярна взаємодія не належить до хімічних зв'язків валентного типу. Вона зумовлює тільки зміну агрегатного стану, тобто перетворення речовини із газоподібного стану в рідкий та твердий і навпаки.

Водневий зв'язок (Н-зв'язок) є важливим типом міжмолекулярної взаємодії. Цей зв'язок виникає між молекулами, в яких атом Гідрогену зв'язаний з атомами, що мають високе значення електронегативності та порівняно невеликий радіус (F, O, N). Між такими молекулами виникають додаткові хімічні зв'язки невалентного типу, що називаються водневими.

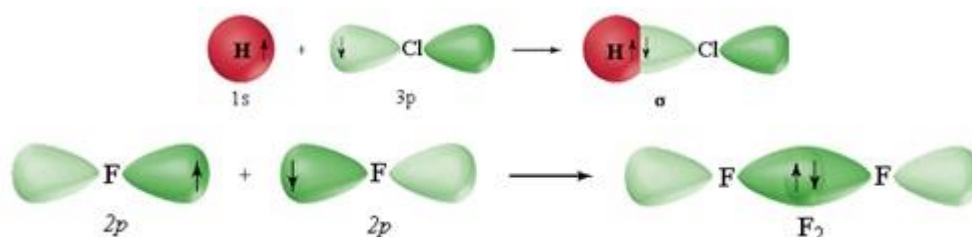
Утримуються такі зв'язки за рахунок сил електростатичного притягання. Чим більшою є ЕН елемента-партнера і меншим його розмір, тим міцнішим є утворений водневий зв'язок. Н-зв'язок є значно слабшим за ковалентний і тому легко руйнується.

2. Характеристики хімічного зв'язку.

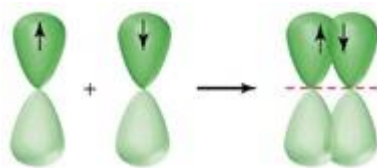
Хімічний зв'язок в молекулах зумовлений перекриванням валентних орбіталей взаємодіючих атомів і супроводжується зменшенням повної енергії системи. В залежності від способу перекривання і симетрії орбіталі, що утворюється, розрізняють σ -, π - і δ -зв'язки.

σ -Зв'язок (сигма-зв'язок) утворюється в результаті перекривання електронних орбіталей уздовж лінії, що з'єднує центри атомів. У випадку σ -зв'язку відбувається максимальне перекривання орбіталей і тому, саме σ -зв'язок відповідає за геометрію молекули.

Між двома атомами можливий тільки один σ -зв'язок:



π -Зв'язок (пі-зв'язок) виникає в результаті перекривання атомних орбіталей вздовж ліній, перпендикулярних тій, що з'єднує центри атомів (тобто ділянка перекривання знаходиться над і під лінією, що з'єднує центри атомів):



В результаті додаткового перекривання атомних орбіталей за рахунок π -зв'язку між атомами виникають кратні зв'язки: одинарний (F – F); подвійний (O=O); потрійний (N≡N).

Гібридизація – процес перебудови (вирівнювання) різних за формою і енергією валентних атомних орбіталей під час утворення зв'язків в молекулі. *Гібридні* орбіталі (ГО) мають однакову форму і енергію. В порівнянні з орбіталями хімічно незв'язаного атома вони є більш витягнутими у напрямі утворення хімічних зв'язків, що сприяє кращому перекриванню електронних орбіталей і утворенню міцнішого зв'язку.

Розрізняють: sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d і sp^3d^2 гібридні орбіталі, де літери s , p і d показують вид гібридизованих орбіталей, а верхній індекс – число орбіталей даного виду(табл. 1.2).

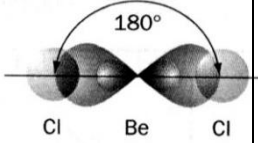
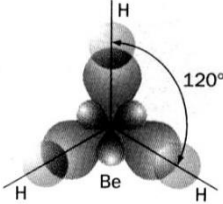
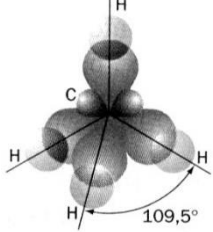
Під час sp -гібридизації гібридизується одна s - і одна p -орбіталь з утворенням двох гібридних орбіталей. sp -Орбіталь здатна до більш глибокого перекриття, утворює більш вигідний у енергетичному відношенні зв'язок. Валентний кут дорівнює 180° . Просторова конфігурація - лінійна.

В результаті sp^2 -гібридизації гібридизується одна s - і дві p -орбіталі, розміщені в одній площині з валентним кутом 120° . Просторова конфігурація – кутово-площинна.

Під час sp^3 -гібридизації гібридизується одна s - і три p -орбіталі, найбільш симетричною є тетраедрична конфігурація гібридних орбіталей з валентним кутом $109^\circ 28'$.

Гібридизація підвищує міцність зв'язку. Наприклад, в результаті sp^3 -гібридизації – у два рази більше відносно $s-s$ зв'язку.

Основні типи гібридизації

Структура			
Сполука	BeCl ₂	BH ₃	CH ₄
Число електронних пар	2	3	4
Тип гібридизації	sp	sp ²	sp ³
Просторова конфігурація	лінійна	кутово-площинна	просторова

Під час sp-гібридизації гібридується одна s- і одна p-орбіталь з утворенням двох гібридних орбіталей. sp-Орбіталь здатна до більш глибокого перекриття, утворює більш вигідний у енергетичному відношенні зв'язок. Валентний кут дорівнює 180°. Просторова конфігурація - лінійна.

В результаті sp²-гібридизації гібридується одна s- і дві p-орбіталі, розміщені в одній площині з валентним кутом 120°. Просторова конфігурація – кутово-площинна.

Під час sp³-гібридизації гібридується одна s- і три p-орбіталі, найбільш симетричною є тетраедрична конфігурація гібридних орбіталей з валентним кутом 109°28'.

Гібридизація підвищує міцність зв'язку. Наприклад, в результаті sp³-гібридизації – у два рази більше відносно s-s зв'язку.

Хімічний ковалентний зв'язок характеризується довжиною, валентним кутом і енергією.

Довжина зв'язку – відстань між ядрами атомів, що утворюють сполуку. Довжини зв'язків зазвичай знаходяться в межах від 0,1 до 0,27 нм (H₂ – 0,075; N₂ – 0,110; O₂ – 0,121, I₂ – 0,267). Зміна довжин зв'язків в схожих сполуках пов'язана зі зміною ефективних радіусів елементів, що входять в ці сполуки, наприклад, для HF, HCl, HBr і HI довжини зв'язків змінюються відповідно: 0,100; 0,127; 0,141; 0,162 нм.

Валентний кут – кут між уявними лініями, що з'єднують центри атомів у напрямі дії хімічного зв'язку.

Валентні кути, як і довжини зв'язків, експериментально визначають з високою точністю.

Характеристикою міцності хімічного зв'язку є **енергія зв'язку E_{зв}** – енергія, яка необхідна для розриву (дисоціації) зв'язків в молекулі з одержанням нейтральних атомів. Вимірюється в електронвольтах (eV) для одного зв'язку або в кДж/моль для одного моля зв'язків. Так, енергія зв'язку Н-Н в молекулі Н₂ рівна 435 кДж/моль, а середня енергія одного зв'язку С-Н у багатоатомній молекулі СН₄ рівна E_{дисс}(СН₄/4) = 1648/4 = 412 кДж/моль.

Розрізняють два механізми утворення ковалентного зв'язку – обмінний і донорно-акцепторний.

У випадку **обмінного (спінового) механізму** в утворенні зв'язку беруть участь **неспарені електрони** взаємодіючих атомів. Кожен атом дає по одному неспареному електрону з антипаралельними спінами в загальну електронну пару, що забезпечує одинарний зв'язок:

Число неспарених електронів може збільшитися в результаті збудження атома. Наприклад, атом Карбону за рахунок двох неспарених електронів може утворити тільки два ковалентні

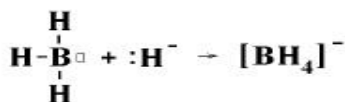
зв'язки. Але, якщо атому Карбону надати деяку додаткову енергію, то один з 2s-електронів перейде на вільну 2p-орбіталь і неспарених електронів стане вже чотири. У такому стані атом Карбону може утворити чотири ковалентні зв'язки, наприклад, з атомами Гідрогену.

У атомів N, O, F такої можливості немає через відсутність вакантних орбіталей на валентному рівні, тому їх максимальна валентність за обмінним механізмом (*валентність*) відповідно дорівнює 3, 2, 1.

Отже, *валентність* елемента за *обмінного механізму* утворення зв'язку *визначається* числом неспарених електронів в основному (E) і збудженому станах (E*) атома.

Донорно-акцепторний механізм. Один атом (донор) надає електронну пару, а інший атом (акцептор) надає для цієї пари вільну орбіталь.

Донорно-акцепторний механізм реалізується, наприклад, під час взаємодії молекули BH_3 з аніоном $:\text{H}^-$:



Молекула BH_3 виступає як *акцептор* електронної пари, а гідрид-йон $:\text{H}^-$ в якості "постачальника" електронів – донора. Таким чином, в комплексному аніоні BH_4^- атом Бору утворює ще один четвертий ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом.

Насичуваність ковалентного зв'язку – це здатність атома утворювати лише певну кількість зв'язків, яка залежить від числа неспарених електронів, що є в атомі. Наприклад, атом Карбону у збудженому стані має чотири неспарених електрони, тому може утворювати не більше як чотири ковалентні зв'язки.

Кратність ковалентного зв'язку – ще одна властивість ковалентного зв'язку, яка визначається числом спільних електронних пар, що сполучають два атоми.

Ковалентний зв'язок за кратністю може бути одинарним (простим), подвійним і потрійним.

Зв'язок між двома атомами за допомогою однієї спільної електронної пари називається **одинарний зв'язок** (простий), двох електронних пар – **подвійний зв'язок**, трьох електронних пар – **потрійний зв'язок**.

Полярність – це властивість ковалентного зв'язку, яка характеризує відносну відстань області найщільнішої електронної густини від ядер обох сполучених атомів. Залежно від неї розрізняють *полярний* і *неполярний* ковалентні зв'язки.

Неполярний зв'язок (або **гомеополярний зв'язок**) – це зв'язок, при якому область перекривання електронних орбіталей розміщується симетрично відносно ядер сполучених атомів і однаковою мірою належить обом атомам.

Полярний зв'язок (або **гетерополярний зв'язок**) – це зв'язок, при якому область перекривання електронних орбіталей несиметрична і зміщена до одного з атомів.

Поляризованість. Електронна густина зв'язку здатна зміщуватися під дією зовнішнього електричного поля, в тому числі й поля іншої молекули або іона.

Зміна полярності зв'язку молекули внаслідок зміщення електронної густини під дією зовнішнього електричного поля іншої молекули (або атома чи атомної групи) називається поляризованість.

Поляризованість молекули залежить від направленості зовнішнього поля і від здатності електронних хмар деформуватися. Під дією зовнішнього поля неполярні молекули стають полярними, а полярні – ще більш полярними, тобто в молекулах індукується диполь, який називається **наведений диполь**, або **індукований диполь**. На відміну від постійних індукованих диполів виникають лише при дії зовнішнього електричного поля.

3. Зв'язок між типом хімічного зв'язку, будовою речовини та її фізичними властивостями.

Залежно від зовнішніх умов речовина може бути у газоподібному, рідкому або твердому стані, що обумовлено природою матеріальних частинок (йони, атоми, прості або полімерні молекули), які утворюють цю речовину, та характеру їх взаємодії.

Кожний агрегатний стан відрізняється від іншого характером руху однієї частинки відносно другої, що залежить в свою чергу від типу взаємодії їх між собою.

Речовина у газоподібному стані не володіє певною формою і об'ємом, характеризується малою густиною, малою в'язкістю і здатна повністю заповнювати будь-який простір. Стан газу характеризується його температурою, тиском і об'ємом. Газ знаходиться за нормальних умов, якщо його температура 0°C ($273,15^{\circ}\text{K}$), тиск 760 мм рт.ст. (101,325 кПа).

Рідкий стан виникає тоді, коли сили взаємодії між частинками стають достатньо міцними, щоб чинити опір їх хаотичному переміщенню, але все ж недостатніми для того, щоб припинити переміщення однієї частинки відносно іншої.

Кристалічний (твердий) стан характеризується певною орієнтацією частинок однієї відносно іншої. Це визначає і зовнішню форму твердих речовин у вигляді будь-якого багатогранника – кристала.

Відповідно до природи складових частинок, кристалічні ґратки можуть бути йонними, атомними (ковалентними або металічними) і молекулярними.

Властивості твердих речовин визначаються природою частинок, що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки, їх розташуванням і типом зв'язків, між цими частинками (табл. 3).

Таблиця 3

Зв'язок будови та властивостей речовин

Тип кристалу	Структурні частинки	Сили між частинками	Властивості	Приклади
Атомний	Атоми	Ван-дер-ваальсова (дисперсійна) взаємодія	М'якість, низька температура плавлення, погані тепло-, та електропровідність	Благородні гази – Ar, Kr, та ін.
Молекулярний	Полярні або неполярні молекули	Ван-дер-ваальсові та водневі зв'язки	Помірна м'якість, температура плавлення від низької до помірно високої, погані тепло- і електропровідність	H_2 , N_2 , CH_4 , цукор, CO_2
Йонний	Позитивно і негативно заряджені йони	Йонний зв'язок	Твердість і крихкість, висока температура плавлення, погані тепло- і електропровідність	Типові солі: NaCl, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та ін
Ковалентний	Атоми	Ковалентний зв'язок	Висока твердість, дуже висока температура плавлення, погані тепло- і електропровідність	Алмаз, BN, кварц SiO_2 , карбіди, силіциди
Металевий	Катіони металів у вузлах кристалічн. ґраток	Металічний і ковалентний зв'язок	Ступінь твердості – різна, температура пл. від низької до дуже високої, високі тепло- і електропровідність, ковкість, блиск, пластичність	Усі метали (Fe, Al, Pb, Cu та ін.)

Основні класи неорганічних сполук

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

Класифікація речовин передбачає об'єднання різноманітних та багато чисельних сполук певні групи чи класи, яким притаманні подібні чи спільні властивості.

Усі неорганічні речовини поділяють на прості (складаються з одного виду хімічних елементів) та складні (містять та та більше видів хімічних елементів).

Простих речовин та їх алотропних модифікацій на сьогодні налічують біля п'яти сотень. Прості речовини відповідно до своїх властивостей поділяють на метали і неметали. До неметалів відносять: благородні гази, прості сполуки галогенів та халькогенів (крім полонію), а також азот, фосфор, миш'як, кремній, вуглець, бор, водень. Всі інші прості речовини належать до металів.

До основних класів неорганічних речовин відносять оксиди, кислоти, основи, солі та інші (рис. 9).

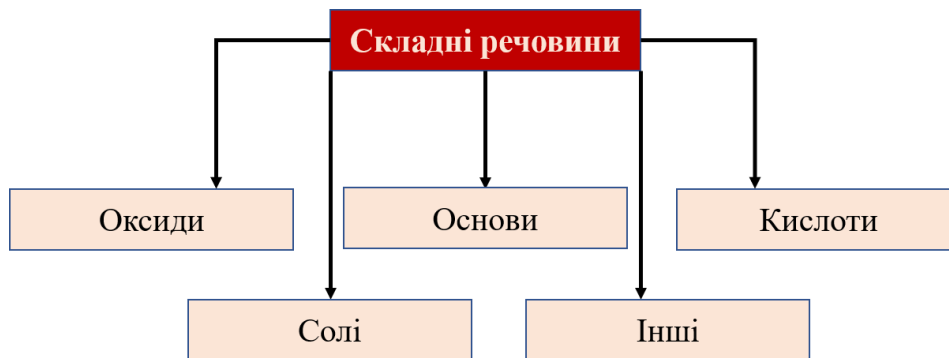


Рис. 9. Класифікація складних неорганічних речовин

1. Оксиди. Класифікація, номенклатура, властивості

Оксидами називають складні речовини, які складаються з двох елементів, одним з яких є Оксиген зі ступенем окиснення -2. Наприклад,

карбон (IV) оксид: CO_2 , структурна формула $O=C=O$;

бор оксид: B_2O_3 , структурна формула $O=B-O-B=O$.

Оксиди поділяють на солетвірні і несолетвірні. Несолетворні (байдужі) оксиди не утворюють солей внаслідок проходження хімічних реакцій: CO ; SiO ; NO ; N_2O . Оксиди, які під час хімічних реакцій здатні до утворення солей, називаються солетвірними.

За хімічним характером оксиди поділяються на основні, кислотні та амфотерні (рис.10).

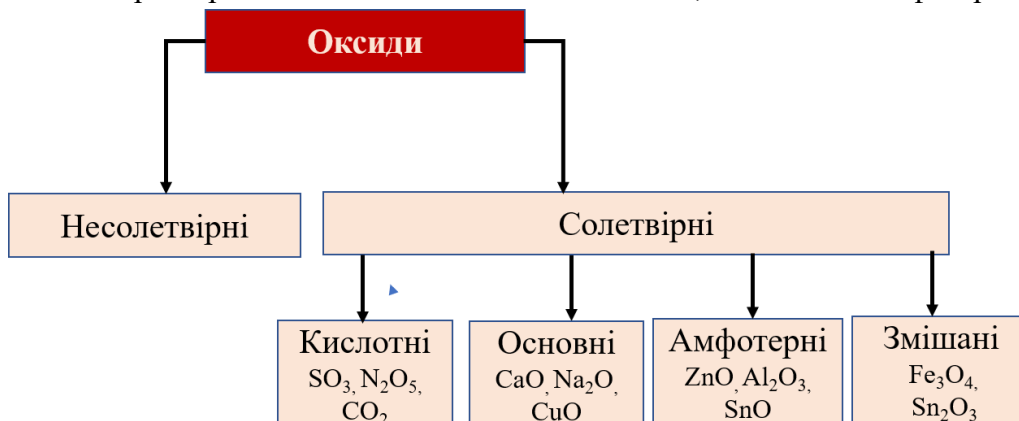
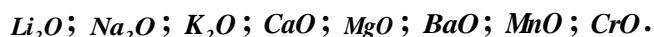


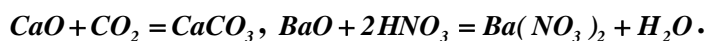
Рис.10. Класифікація оксидів.

Назви оксидів утворюють, ставлячи перед словом оксид назву елемента в називному відмінку. Якщо елемент має змінну валентність, то в дужках вказують валентність елемента римською цифрою. До прикладу, FeO – ферум (II) оксид, Fe₂O₃ – ферум (III) оксид.

Основними називають оксиди, яким відповідають основи. Їх утворюють *s*-, *d*-, *f*-метали у низьких ступенях окиснення (+1, +2):



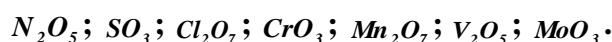
Основні оксиди здатні реагувати з кислотними оксидами та кислотами з утворенням солі та води відповідно:



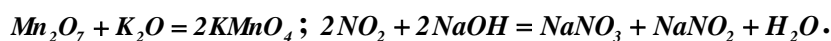
Оксиди, утворені лужними та лужноземельними металами реагують з водою, утворюючи основи: $Na_2O + H_2O = 2NaOH$.

Усі основні оксиди перебувають у твердому агрегатному стані.

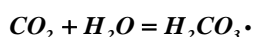
Кислотними називають оксиди, яким відповідають кислоти. Оксиди такого типу називають ангідридами кислот (безводними). Їх утворюють неметали у всіх позитивних ступенях окиснення і *d*- та *f*-метали у вищих ступенях окиснення (+5 і вище):



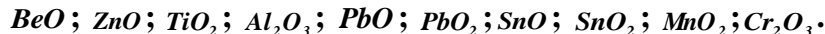
Кислотні оксиди здатні реагувати з основними оксидами і основами:



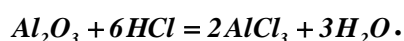
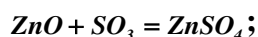
Усі кислотні оксиди, окрім SiO₂, реагують з водою з утворенням відповідної кислоти:



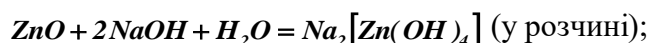
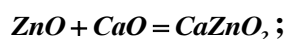
Амфотерними називаються оксиди з подвійними властивостями. Вони залежно від умов можуть виявляти як основні, так і кислотні властивості. Їх утворюють *p*-метали, *d*- і *f*-метали у проміжних ступенях окиснення, а також *Be* і *Zn*:



Амфотерні оксиди не взаємодіють з водою, але здатні взаємодіяти з кислотними оксидами і кислотами, як основні оксиди з утворенням солі:



З основними оксидами і основами взаємодіють амфотерні оксиди, як кислотні оксиди:



2. Основи. Класифікація, номенклатура, властивості

Основами називають сполуки, які складаються з катіонів металу (або NH_4^+) і з гідроксогруп OH^- : $NaOH$, $Ca(OH)_2$, NH_4OH (рис.11). Кількість груп OH^- , які здатні заміщуватись на кислотні залишки і утворювати солі, називають кислотністю основи. Із ростом ступеня окиснення металу основні властивості його гідроксиду послаблюються.

Назви основ формують з назви металу, далі в дужках римськими цифрами вказують ступінь окиснення елемента, і слова *гідроксид*:

Fe(OH)₂ – ферум(II) гідроксид; Mn(OH)₂ – манган (II) гідроксид.

Якщо елемент у сполуках виявляє єдиний ступінь окиснення, то його не зазначають:

NaOH – натрій гідроксид; La(OH)₃ – лантан гідроксид.

Більшість основ є нерозчинними або малорозчинними у воді. Розчинні у воді основи називають *лугами*. До лугів належать гідроксиди лужних та лужноземельних металів. Розчинною у воді є також слабка основа $NH_3 \cdot H_2O$.

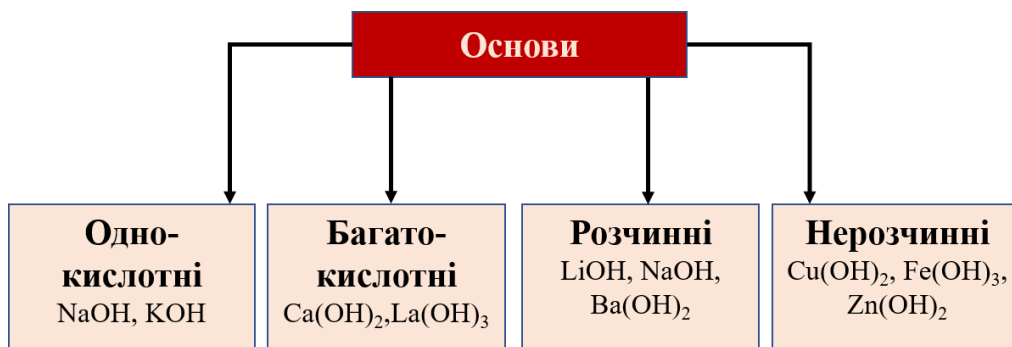
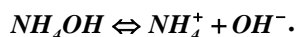


Рис.11. Класифікація основ.

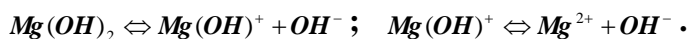
Відповідно до теорії електролітичної дисоціації, основи – це електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням катіону металу і гідроксид-іонів. Основи, які утворені лужними і лужноземельними металами, здатні добре розчинятися і дисоціювати у водних розчинах, є сильними основами.



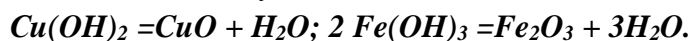
Слабкі основи дисоціюють у водних розчинах незначно. Дисоціація слабкої основи – оборотній процес, під час якого встановлюється рівновага:



Багатокислотні основи дисоціюють ступінчато:

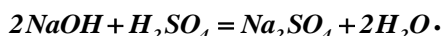
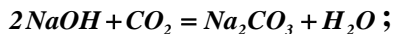


Більшість нерозчинних основ здатні розкладатися під час нагрівання, утворюючи відповідний оксид та воду:

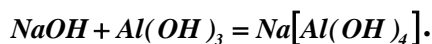
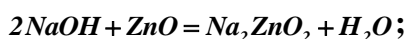


Проте гідроксиди лужних металів стійкі до дії нагрівання.

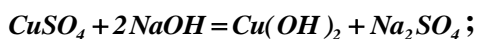
Основи взаємодіють з кислотними оксидами і з кислотами з утворенням солі та води:



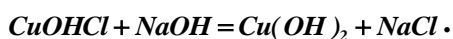
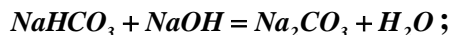
Розчинні основи можуть взаємодіяти з амфотерними оксидами і гідроксидами:



Взаємодія основ з середніми солями можлива за умови випадання осаду:

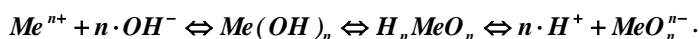


Взаємодія основ з кислотними або основними солями відбувається як реакція нейтралізації або витіснення слабкої основи відповідно:

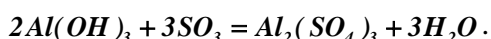
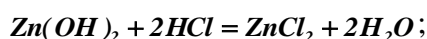


Амфотерні гідроксиди – це гідроксиди, які здатні виявляти як основні, так і кислотні властивості залежно від умов реакції: алюміній гідроксид: $Al(OH)_3$, або H_3AlO_3 , або $HAIO_2$.

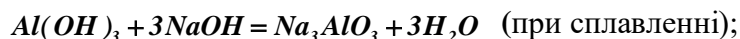
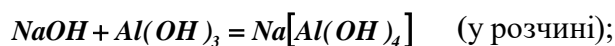
Вони можуть дисоціювати і як основи, і як кислоти:



Усі амфотерні гідроксиди нерозчинні у воді і під час взаємодії з кислотами виявляють основні властивості:



У випадку взаємодії з основами і основними оксидами амфотерні основи виявляють кислотні властивості:



3. Кислоти. Класифікація, номенклатура, властивості

Кислотами називаються сполуки, до складу яких входить Гідроген, і кислотний залишок.рис.12). Кількість атомів Гідрогену, здатних до заміщення на метал, називають основністю кислоти. Наприклад:

- одноосновні кислоти: хлороводнева або хлоридна кислота HCl ; бромідна кислота HBr ; нітратна кислота HNO_3 ;

- багатоосновні кислоти: сульфідна кислота H_2S ; сульфатна кислота H_2SO_4 ; ортофосфатна кислота H_3PO_4 .

За вмістом Оксигену кислоти поділяють на оксигеновмісні (H_2CO_3 ; H_2SO_4) та безоксигенові (HCl ; H_2S).

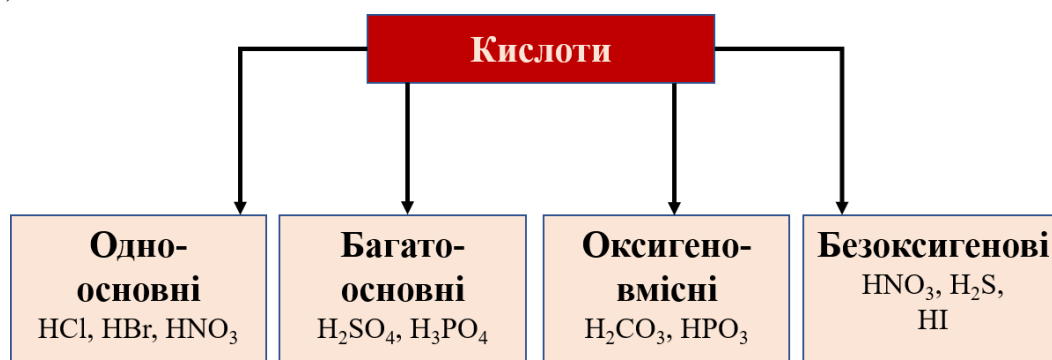


Рис.12. Класифікація кислот.

Назви безоксигенових кислот формують наступним чином: спочатку зазначають з назви кислотоутворювального елемента (або радикала) та додають слово кислота, до прикладу, HCl – хлоридна, або хлороводнева, кислота, HBr – бромідна, або бромоводнева, HI – йодидна, або йодоводнева, H_2S – сульфідна, або сірководнева, кислота.

Назви оксигеновмісних кислот утворюють з кореня латинської назви кислотоутворювального елемента та суфіксів -ат (вищий ступінь окиснення) або -ит (іт) (нижчий ступінь окиснення), закінчення -на і слова кислота. Наприклад, H_2SO_4 – сульфатна кислота, H_2SO_3 – сульфитна кислота (табл. 3)

Таблиця 3

Склад і назви деяких кислот

Назва	Формула	Кислотний залишок, його валентність* та назва
хлоридна (хлороводнева)	HCl	– Cl (хлорид)
бромідна (бромоводнева)	HBr	– Br (бромід)
метафосфатна	HPO_3	– PO_3 (метафосфат)
нітритна	HNO_2	– NO_2 (нітрит)
нітратна	HNO_3	– NO_3 (нітрат)
карбонатна	H_2CO_3	= CO_3 (карбонат)
сульфідна	H_2S	= S (сульфід)
сульфітна	H_2SO_3	= SO_3 (сульфіт)
сульфатна	H_2SO_4	= SO_4 (сульфат)
ортофосфатна	H_3PO_4	≡ PO_4 (ортофосфат)

* Кількість рисок біля кислотного залишку відповідає його валентності

Кислоти у водних розчинах дисоціюють з утворенням катіона Гідрогену H^+ . За здатністю до розпаду на йони кислоти поділяються на сильні (дисоціює $> 50\%$ молекул) – HCl ; HNO_3 ; H_2SO_4 ; середньої сили (дисоціює $\approx 30\%$ молекул) – H_2SO_3 ; H_3PO_4 ; слабкі (дисоціює $< 3\%$ молекул) – H_2CO_3 ; H_2S .

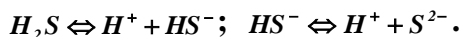
Дисоціація сильної кислоти відбувається практично повністю:



Дисоціація слабкої кислоти – оборотний процес рівноважний процес:



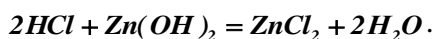
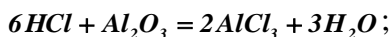
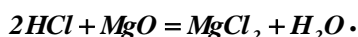
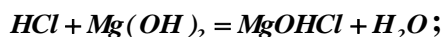
Для багатоосновних кислот дисоціація ступінчастим процесом, причому ступінь дисоціації кислоти на другій та подальших стадіях є значно меншим, порівняно зі ступенем дисоціації кислоти на першій стадії.



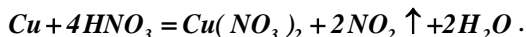
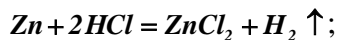
Під час нагрівання оксигеновмісні кислоти можуть відщеплювати воду, утворюючи оксиди або пірокислоти:



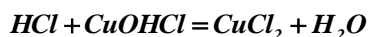
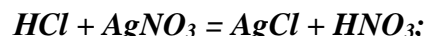
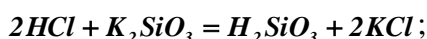
Кислоти взаємодіють з основами і основними оксидами, а також з амфотерними оксидами і гідроксидами з утворенням відповідної солі та води:



Кислоти взаємодіють з металами. Метали здатні витіснити водень з кислот неокисників.



Кислоти активно взаємодіють з солями за умови випадання осаду, виділення газу, утворення слабшої кислоти або у випадку нейтралізації (для основних солей)



Солі. Класифікація, номенклатура, властивості

Солі – це продукти повного або неповного заміщення атомів Гідрогену в кислоті на метал, або гідроксильних груп в основі на кислотний залишок (рис. 13).

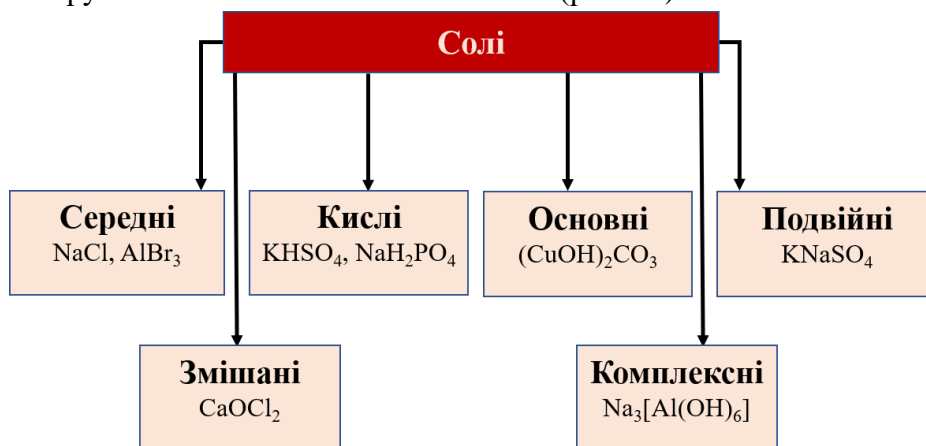


Рис.13. Класифікація солей

Солі поділяють на *середні* – Na_2SO_4 (натрій сульфат), $FeCl_3$ (ферум (III) хлорид); *кислі* (гідросолі) – $NaHSO_4$ (натрій гідрогенсульфат), $KHCO_3$ (калій гідрогенкарбонат); *основні* (гідроксосолі) – $MgOHCl$ (магній гідроксид хлорид), $Fe(OH)_2NO_3$ (ферум (II) дигідроксид нітрат); *подвійні* – $NaKSO_4$ (калій натрій сульфат); *змішані солі* – $Ca(OCl)Cl$ (кальцій хлорид гіпохлорит); комплексні солі – $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ (тетраамінкупрум (II) сульфат).

Середні солі – це продукти повного заміщення атомів Гідрогену в кислоті або гідроксильних груп в основі: $2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O \uparrow$;

Кислі солі – це продукти неповного заміщення атомів Гідрогену в багатоосновній кислоті на метал: $H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$

Основні солі – це продукт неповного заміщення гідроксильних груп у багатокислотній основі на кислотний залишок: $Fe(OH)_3 + 2HCl = FeOHCl_2 + H_2O$.

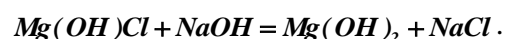
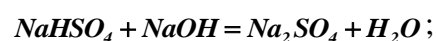
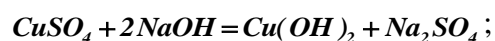
Подвійні солі – містять кілька різних катіонів. Наприклад: $KAl(SO_4)_2$, $KCr(SO_4)_2$. Це продукти заміщення Гідрогену в молекулах кислот на атоми двох різних металів.

Змішані солі – це середні солі, в молекулах яких атом металу сполучений з двома різними кислотними залишками, наприклад: $CaClOCl$ – хлорне вапно, сіль хлоридної кислоти HCl і хлорноватистої кислоти $HClO$.

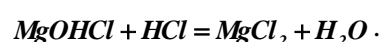
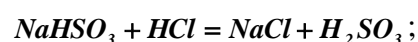
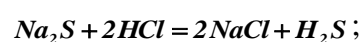
До складу *комплексних солей* входить комплексний катіон, наприклад $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, або комплексний аніон, наприклад $K[Ag(CN)_2]$.

Назви солей утворюють наступним чином: вказують по чергово назву катіона й аніона у називному відмінку (для металів зі змінною валентністю у дужках зазначають валентність металу). Назви кислих солей будують додавання до назви аніона префікса гідроген-, а основних – префікс-гідроксид.

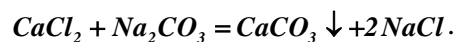
Солі взаємодіють з лугами з утворенням основи і води або солі і води (для кислих солей)



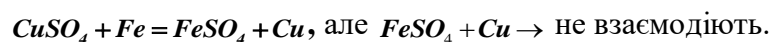
Солі взаємодіють з кислотами. Продукти взаємодії залежать від кількісного співвідношення компонентів та типу солі:



Взаємодія солей між собою відбувається тільки тоді, якщо в результаті реакції утворюється малорозчинна сіль:



Сіль реагує з металом тоді, коли метал активніший, ніж той, що входить до складу солі:



Координаційні сполуки

1. Координаційні сполуки. Основні положення координаційної теорії;
2. Класифікація координаційних сполук;
3. Номенклатура координаційних сполук;
4. Основні хімічні властивості координаційних сполук.

1. Координаційні сполуки. Основні положення координаційної теорії.

Усі неорганічні сполуки умовно поділяють на сполуки першого та вищого порядку. До сполук першого порядку відносять оксиди, деякі кислоти, солі (CuO, HBr, NaCl та ін.) Сполуки вищого порядку, *комплексні (координаційні) сполуки*, є продуктами взаємодії певних сполук першого порядку.

Комплексними називають сполуки, у вузлах кристалічних ґраток яких містяться комплексні йони, здатні до самостійного існування після переходу речовини у розчинений або розплавлений стан.

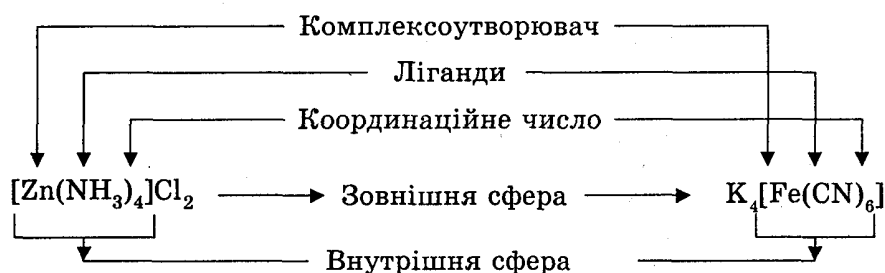
В перекладі з лат. complexus – поєднання, сполучення; дійсно велику кількість комплексних сполук можна отримати під час взаємодії речовин внаслідок реакції сполучення:



Інша назва комплексних сполук – координаційні сполуки – характеризує наявність у складі цих речовин координаційної сфери.

Основні принципи утворення комплексних сполук вперше були викладені у 1893 році швейцарським хіміком Вернером у вигляді так званої координаційної теорії. Розглянемо основні положення координаційної теорії.

1. У молекулі будь-якої комплексної сполуки один із йонів займає центральне місце і має назву комплексоутворювач, або центральний йон.
2. Навколо центрального йона розташовується або концентрується певна кількість протилежно заряджених йонів або нейтральних молекул, які називаються лігандами або адендами.
3. Центральний йон з розміщеними навколо нього лігандами утворює так звану внутрішню координаційну сферу сполуки або комплексний йон.
4. Число, що показує, скільки лігандів розташовано навколо комплексоутворювача у внутрішній сфері, називають координаційним числом.
5. Йони, що розташовані далі від центрального йона, складають зовнішню координаційну сферу комплексної сполуки.



Розглянемо детальніше характеристики понять **комплексоутворювач, координаційне число, ліганди, координаційна ємність**.

Комплексоутворювач: в якості комплексоутворювача (центрального атому) можуть бути представлені практично всі хімічні елементи періодичної системи, але найбільш типовими комплексоутворювачами є **d-елементи**: платинові метали (Pt, Pd), елементи родини Феруму (Fe, Co, Ni), підгрупи Купруму (Cu, Ag, Au), підгрупи Цинку (Zn, Cd, Hg); p-елементи: металічні (Al) й неметалічні (B, Si, P), f-елементи і навіть зрідка s-елементи, що виявляють найменшу схильність до комплексоутворення.

Координаційне число (к.ч.) залежить від природи комплексоутворювача, його ступеня окиснення, природи лігандів тощо. К.ч. може змінюватися у різних комплексних сполуках від 2 до 8 й вище, проте найчастіше дорівнює 4 або 6 (табл. 4). Заряд комплексоутворювача (або ступінь окиснення комплексоутворювача) є основним чинником, що впливає на координаційне число і часто к.ч. у 2 рази більше за ступеня окиснення комплексоутворювача:

Таблиця 4

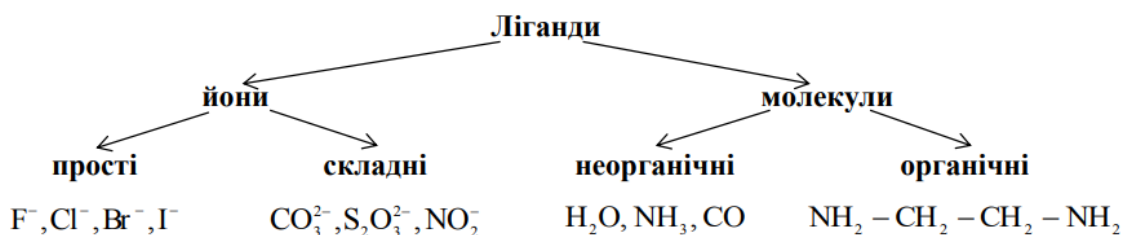
Координаційні числа деяких комплексоутворювачів

Координаційне число	Комплексоутворювач	Приклади комплексних сполук
2	Ag ⁺ Cu ⁺ Au ⁺	[Ag(NH ₃) ₂]NO ₃ [Cu(NH ₃) ₂]Cl Na[Au(CN) ₂]
4	Cu ²⁺ Hg ²⁺ В ³⁺ Pt ²⁺ Co ²⁺ Zn ²⁺	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ [Hg(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂ H[BF ₄] K ₂ [PtCl ₄] (NH ₄) ₂ [Co(SCN) ₄] Na ₂ [Zn(OH) ₄]
6	Cr ³⁺ Co ³⁺ Al ³⁺ Pt ⁴⁺ Si ⁴⁺ Fe ²⁺ Fe ³⁺	[Cr(H ₂ O) ₆]Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]Br ₃ Na ₃ [AlF ₆] H ₂ [PtCl ₆] Na ₂ [SiF ₆] K ₄ [Fe(CN) ₆] K ₃ [Fe(CN) ₆]

Значення к.ч. дозволяє оцінювати просторову будову комплексу, наприклад:

Значення к.ч.	2	4	6
можливий варіант просторової будови комплексу	лінійна, кутова	трикутна, тригональної піраміди	тетраедрична, плоского квадрату

Ліганди: ліганди можуть бути йонної та молекулярної будови:



Координаційна ємність (дентатність): за дентатністю ліганди поділяють на:

монодентатні (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, CN⁻, SCN⁻, S₂O₃²⁻, H₂O, NH₃, CO) тобто такі, що містять лише один донорний атом і утворюють з комплексоутворювачем один хімічний зв'язок;

полідентатні, тобто такі, що містять лише два і більше донорних атомів і здатні утворювати з комплексоутворювачем два та більше хімічних зв'язків (дентатність 2, 3, 6) (табл. 5).

Також лігандами з дентатністю 2 є: гідразин -NH₂-NH₂, амінооцтова кислота NH₂-CH₂-COOH, та йони SO₄²⁻, CO₃²⁻.

Таким чином, якщо комплексоутворювач координує навколо себе тільки монодентатні ліганди, то к.ч. = сумі індексів біля лігандів (у сполуці K₃ [Fe(CN)₆] к.ч.=6, оскільки ліганд CN⁻ –

монодентатний; у сполуці $K[Al(H_2O)_2(OH)_4]$ к.ч. також = 6, оскільки у її складі є 6 різних монодентатних лігандів двох видів (H_2O та OH^-).

Якщо комплексоутворювач координує навколо себе полідентатні ліганди, то к.ч. можна визначити як добуток індексу біля ліганду на його дентатність (у сполуці $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ к.ч.= $3 \cdot 2=6$, оскільки індекс біля ліганду $C_2O_4^{2-}$ рівний 3, а його дентатність – 2).

Таблиця 5

Приклади полідентатних лігандів

Формула	Назва	Скорочене позначення	Дентатність
$^-:OOC - COO:^-$	оксалато-	ox	2
$\ddot{N}H_2 - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H_2$	етилендіаміно-	en	2
$\ddot{N}H_2 - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H_2$	діетилендіаміно-	dien	3
$\begin{array}{c} ^-:OOCCH_2 \\ \diagdown \\ N - CH_2 - CH_2 - N \\ \diagup \\ ^-:OOCCH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2COO:^- \\ \diagup \\ N - CH_2 - CH_2 - N \\ \diagdown \\ CH_2COO:^- \end{array}$	етилендіамін-тетраацетато-	EDTA	6

Значна кількість сполук, що містять полідентатні ліганди, є хелатами. На рис.14 показано, що бідентатні ліганди (дентатність =2) сполучаються з комплексоутворювачем одразу в двох місцях і захоплюють його подібно клешням рака, що є причиною походження назви хелатів – клешневидних комплексів (від грецького chele – клешня).

Особливістю хелатів є утворення циклічних угруповань атомів (хелатних циклів), що містять атом металу. Хелатотворні ліганди або вже мають, або набувають у процесі утворення комплексної сполуки зручну для координації геометричну фігуру. При взаємодії комплексоутворювача з хелатами утворюються більш міцні хімічні зв'язки, що спричиняє появу хелатного ефекту.

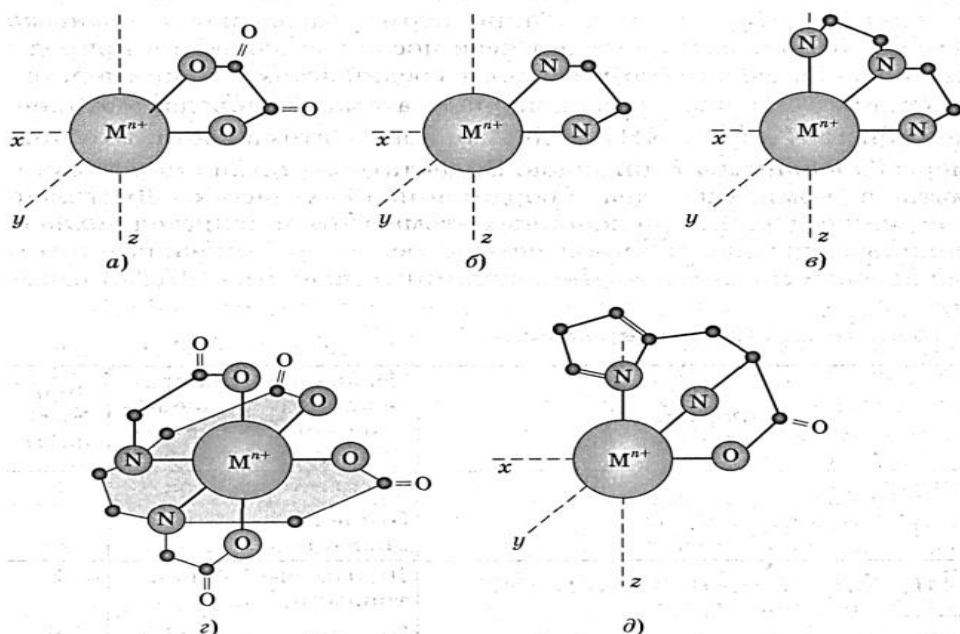
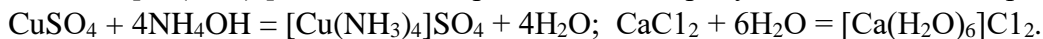


Рис. 1.14. Конфігурації комплексних йонів, що містять в якості лігандів: а) оксалат-йони-ох, б) етилендіамін - en, в) діетилентріамін - dien, г) етилендіамінтетраацетат-йон-ЕДТА, д) аніон амінокислоти гістидину.

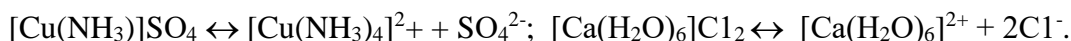
2. Класифікація координаційних сполук

Залежно від заряду внутрішньої сфери всі комплексні сполуки можна поділити на три категорії.

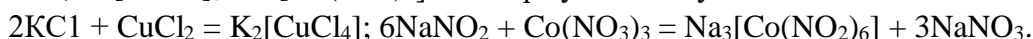
1. Комплексні сполуки катіонного характеру, в яких комплексний йон має позитивний заряд. Роль лігандів у цих випадках, як правило, виконують нейтральні молекули. Наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Їх можна розглядати як продукт взаємодії таких речовин:



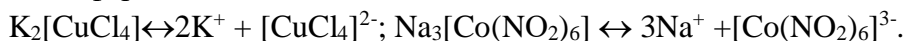
У водних розчинах такі комплексні сполуки дисоціюють на комплексні катіони та аніони кислотних залишків:



2. Комплексні сполуки аніонного характеру, комплексний йон яких має від'ємний заряд внаслідок координації навколо позитивно зарядженого комплексоутворювача від'ємних лігандів, сумарний заряд яких за абсолютною величиною перевищує заряд комплексоутворювача. Наприклад, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Їх одержують наступним чином:



У водних розчинах такі комплексні сполуки дисоціюють на комплексні аніони та катіони зовнішньої сфери:



3. Молекулярні комплексні сполуки, в яких абсолютні величини зарядів комплексоутворювачів і лігандів рівні. Такі комплексні сполуки нейтральні і водні розчини їх не є електролітами. Наприклад, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

За природою лігандів розрізняють:

1. Аквакомплекси: лігандами є молекули води, наприклад: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

2. Аміакати (амінокомплекси): лігандами є молекули амоніаку NH_3 , наприклад: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;

3. Карбоніли: лігандами є молекули Карбон (II) оксиду. Практично всі карбонільні комплекси належать до комплексних неелектролітів, оскільки роль комплексоутворювача в них відіграють атоми металів, що знаходяться у нульовому ступені окиснення, а лігандів – нейтральні молекули CO, наприклад $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;

4. Гідроксокомплекси: лігандами є гідроксильні йони OH^- , наприклад: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$;

5. Ацидокомплекси лігандами є аніони різних кислот, наприклад, оксалатні ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), галогенідні (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), ціанідні (CN^-), сульфатні (SO_4^{2-}), тощо;

6. Змішані комплекси комплексний йон містить ліганди різної природи, наприклад: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

3. Номенклатура координаційних сполук.

Основні положення сучасної номенклатури комплексних сполук є наступними.

1. У назві будь-яких типів комплексних сполук спочатку називають катіон, а потім у називному відмінку аніон:

а) назву аніонних комплексів починають з характеристики зовнішньої сфери комплексної сполуки;

б) для катіонних комплексів після характеристики складу внутрішньої сфери вказують назву йонів зовнішньої сфери.

2. Для всіх типів комплексних сполук (катіонних, аніонних, молекулярних) подається повна характеристика внутрішньої сфери. В першу чергу вказують у алфавітному порядку назви аніонів-лігандів, додаючи до них закінчення - о (F^- -фторо, Cl^- -хлоро, CN^- -ціано, OH^- -гідроксо, SO_3^{2-} -сульфіто, SCN^- -тіоціанато, SO_4^{2-} -сульфато, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -оксалато, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -дифосфато тощо). Число лігандів позначається грецькими числівниковими префіксами: 1-моно, 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса та ін. (числівник моно-, як правило, опускається).

Далі називають ліганди – нейтральні молекули: NH_3 - амін, H_2O - аква, NO - нітрозил, CO - карбоніл. Інші ліганди зберігають свої звичайні назви.

3. Останнім називають центральний атом (комплексоутворювач): а) якщо центральний атом входить до складу катіона або молекули, то використовують латинську назву цього елемента і в дужках після нього римськими цифрами зазначають ступінь його окиснення; б) якщо центральний атом входить до складу аніона, використовують латинську назву елемента, додаючи закінчення -ат, а в дужках після нього римськими цифрами зазначають ступінь його окиснення;

в) у випадку молекулярних комплексів вказують латинську назву комплексоутворювача, а заряд його не зазначається.

Нижче подано формули та назви комплексних сполук різної хімічної природи.

З комплексним катіоном:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ - діамінаргентум (I) нітрат;

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ - гексааквакобальт (III) бромід.

З комплексним аніоном:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - калій гексаціаноферат (III);

$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ - натрій гексафторосилікат (IV).

Молекулярний комплекс:

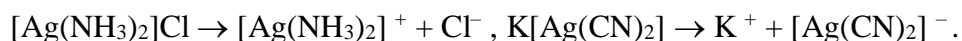
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ - дихлородіамінплатина;

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$ - динітротетрааквакобальт.

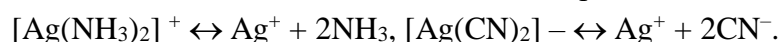
4. Основні хімічні властивості координаційних сполук

Хімічні властивості комплексних сполук визначаються їхньою будовою (внутрішня та зовнішня сфери) і включають реакції обміну іонів, заміщення лігандів, руйнування комплексу, а також окисно-відновні процеси. Основні реакції відбуваються переважно із заміщенням лігандів у внутрішній сфері або обміном іонів зовнішньої сфери.

Дисоціація. Комплексні сполуки у водному розчині дисоціюють на зовнішню сферу та внутрішню (комплексний йон) як сильні електроліти. Такий процес називається первинна дисоціація, яка у більшості випадків проходить повністю. При цьому комплексний йон, що утворюється, поводить себе як єдине ціле. Наприклад:



Комплексний йон дисоціює незначно (вторинна дисоціація), та встановлюється рівновага:



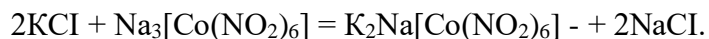
Вираз для константи дисоціації (константи нестійкості) наведеного вище комплексного іона

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

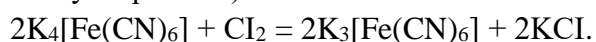
матиме вигляд

Очевидно, що чим менша константа дисоціації, тим стійкішим є комплексний йон.

Реакції обміну іонів зовнішньої сфери. Протікають швидко, подібно до реакцій звичайних солей, не зачіпаючи внутрішню сферу



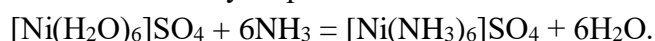
Окисно-відновні реакції. Відбувається зміна ступеня окиснення центрального атома (комплексоутворювача).



Руйнування комплексу. Перетворення комплексу на простіші йони або сполуки при додаванні реагентів, що зв'язують комплексоутворювач у міцніший комплекс або осад.



Реакції заміщення лігандів. Заміна одного ліганда іншим у внутрішній сфері під дією сильнішого комплексоутворювача.



Розчини

1. Характеристика розчинів. Процес розчинення;
2. Способи вираження концентрації розчинів;
3. Колігативні властивості розчинів.
4. Електролітична дисоціація. Водневий показник.
5. Гідроліз солей.

1. Характеристика розчинів. Процес розчинення.

Розчини відіграють важливу роль у живій і неживій природі: за їхньої участі або в них відбуваються фізіологічні процеси в організмі людини і тварини, різні промислові процеси, біохімічні процеси в ґрунтах. Розчинами є всі найважливіші фізіологічні рідини (кров, лімфа).

Розчинами називають гомогенні термодинамічно стійкі рівноважні системи, що складаються з двох і більше компонентів та продуктів їхньої взаємодії.

Розчини бувають рідкі, тверді, газоподібні. Прикладом газоподібного розчину є повітря, прикладом рідкого розчину – морська вода; твердого – сплав міді й золота.

Той компонент, який кількісно переважає і зберігає свій агрегатний стан у разі утворення розчину, прийнято вважати розчинником, інші компоненти – розчиненими речовинами.

В істинних розчинах між розчиненою речовиною і розчинником немає поверхні поділу фаз (на відміну від дисперсних систем), тому істинні розчини є гомогенними системами.

Процес утворення розчину передбачає як *фізичну*, так і *хімічну* взаємодію.

Причиною утворення розчинів є енергетично вигідна міжмолекулярна взаємодія розчинюваної речовини і розчинника.

Наприкінці XIX ст. розчини вважали *фізичними утвореннями* (С. Арреніус), у яких нема будь-яких взаємодій між розчинником і розчиненою речовиною; утворення розчинів пояснювали диспергуванням частинок розчиненої речовини в індиферентному середовищі розчинника.

Згідно з *хімічною* (гідратною, або сольватною) теорією розчинів Менделєєва, між компонентами розчину відбувається хімічна взаємодія, тобто розчини не є просто механічною сумішшю частинок розчиненої речовини і розчинника.

У розчині містяться асоціати, утворені під час взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника, які називають сольватами (якщо розчинником є вода – гідратами). Наприклад, мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

За кількістю розчиненої речовини розчини поділяють на *насичені*, *ненасичені* і *пересичені*. Розчин, що перебуває в стані рівноваги з надлишком речовини, яка розчиняється, називають насиченим. У насиченому розчині за заданої температури вже більше не можна розчинити розчиненої речовини. У ненасиченому розчині міститься менше речовини, а в пересиченому – більше, ніж у насиченому.

Розчинність речовин у різних розчинниках неоднакова і залежить від природи розчиненої речовини, природи розчинника, агрегатного стану розчиненої речовини, зовнішніх умов (температура, тиск). Розчинність твердих речовин за заданої температури є сталою.

Масову кількість розчиненої речовини в 100 г розчинника називають ***розчинністю, або коефіцієнтом розчинності***.

Якщо у воді розчиняється понад 10 г речовини, то вважають, що речовина добре розчинна, якщо менше 1 г – малорозчинна, а якщо менше 0,01 г речовини – практично нерозчинна.

2. Способи вираження концентрації розчинів.

Істинними розчинами називають стійкі рідкі або тверді гомогенні дисперсні системи, склад яких може змінюватися в досить широких межах. Розчинення – самовільний процес розподілу однієї речовини в іншій в результаті дифузії.

Складовими частинами (компонентами) розчину є розчинник і розчинена речовина. Кількісний склад розчинів визначається концентрацією, тобто відносним вмістом компонентів.

Кількісний склад (**концентрацію**) розчину можна виразити кількома способами. Під час обчислення концентрації розчинів використовують позначення:

- $m_{p.p.}$ – маса розчиненої речовини, г;
- $m_{p-ну}$ – маса розчину, г;
- $M_{p.p.}$ – молярна маса розчиненої речовини г/моль;
- $v_{p.p.}$ – кількість розчиненої речовини, моль;
- $v_{екв.p.p.}$ – кількість еквівалентів розчиненої речовини, моль;
- $V_{p.p.}$ – об'єм розчиненої речовини, л;
- $V_{p-ну}$ – об'єм розчину, л.

1. **Масова частка** (відсоток) розчиненої речовини ω – це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину.

$$\omega = \frac{m_{p.p.}}{m_{p-ну}} \cdot 100\%$$

2. **Об'ємна частка** розчиненої речовини $\omega_{об.}$ - це відношення об'єму розчиненої речовини до об'єму розчину.

$$\omega_{об.} = \frac{V_{p.p.}}{V_{p-ну}} \cdot 100\%$$

3. **Молярність** (молярна концентрація) C_M – визначає кількість розчиненої речовини (моль) в 1л (1000 см³) розчину.

$$C_M = \frac{n_{p.p.}}{V_{p-ну}} = \frac{m_{p.p.}}{M_{p.p.} \cdot V_{p-ну}}$$

Наприклад, якщо в одному літрі розчину сульфатної кислоти міститься 1 моль (98 г) H_2SO_4 , то молярна концентрація розчину $C_M = 1$ моль/л.

Прийняті позначення:

одномолярний розчин 1 M (1 децимолярний розчин 0,1 M (0,1 сантимольярний розчин 0,01 M моль/л); моль/л); (0,01 моль/л).

4. **Нормальність** (молярна концентрація еквівалента), C_N – визначає число моль еквівалентів розчиненої речовини в 1л (1000 см³) розчину.

$$C_N = \frac{n_{екв.p.p.}}{V_{p-ну}} = \frac{m_{p.p.}}{M_{E.p.p.} \cdot V_{p-ну}}$$

Наприклад, якщо в 1 л розчину сульфату натрію міститься 71 г (1 моль еквівалентів) Na_2SO_4 , то нормальність розчину $C_N = 1$ моль-екв/л, розчин однонормальний /1N/.

5. **Моляльність** (моляльна концентрація), C_m – визначає кількість розчиненої речовини на 1 кг розчинника.

$$C_m = \frac{n_{p.p.}}{m_{p-ка}} \cdot 1000 = \frac{m_{p.p.}}{M_{p.p.} \cdot m_{p-ка}} \cdot 1000.$$

6. **Мольна частка**, N – визначає частку моль одного з компонентів розчину від загального числа моль всіх компонентів розчину.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$$

де $n_{1,2,3}$ – кількість речовини компонентів 1,2,3, і т.д.

Для обчислення концентрації розчинів часто використовується густина. Густина (ρ , г/см³, кг/дм³, г/мл) - це маса одиниці об'єму. Густина води – найпоширенішого розчинника – рівна наближено 1 г/см³. Густина розчину відрізняється від густини розчинника. Залежність між масою /m/, об'ємом /V/ та густиною / ρ / розчину виражається формулою:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Для обчислень, пов'язаних із взаємодією між розчинами, зручно користуватись законом еквівалентів для розчинів:

$$C_{H_1} \cdot V_1 = C_{H_2} \cdot V_2,$$

де C_{H_1}, C_{H_2} - нормальні концентрації реагуючих розчинів, моль екв/л;

V_1, V_2 - об'єми реагуючих розчинів, л.

3. Колігативні властивості розчинів.

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

До колігативних властивостей належать явища осмосу, зниження тиску пари над розчином, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів щодо чистого розчинника.

Явище осмосу. У розчині частинки розчиненої речовини і розчинника перебувають у постійному хаотичному тепловому русі й рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчину.

Процес самочинного вирівнювання концентрації речовини називають дифузією.

Якщо частинки розчиненої речовини і розчинника дифундують у протилежних напрямках, називають **зустрічною, або двобічною**.

Якщо розділити розчин і розчинник напівпроникною перегородкою (проникною для молекул розчинника і непроникною для молекул розчиненої речовини), то відбувається одnobічна дифузія молекул розчинника через перегородку. Процес одnobічної дифузії молекул розчинника крізь напівпроникну перегородку називають *осмосом*.

Осмотичний тиск – це тиск, який чисельно дорівнює тиску, що необхідний для припинення осмосу. Осмотичний тиск розчину ($p_{осм}$) пропорційний його молярній концентрації і температурі (*закон Вант - Гоффа*):

$$P_{осм} = C_m \cdot R \cdot T,$$

де C_m - молярна концентрація;

R – універсальна газова стала;

T – температура, К

Цей закон справджується для розчинів неелектролітів невисоких концентрацій.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають ізотонічними.

Осмос має важливе значення в житті рослин і тварин. Саме завдяки осмотичному тиску вода піднімається по капілярах у стеблах рослин на значну висоту.

Зниження тиску пари над розчином. За певної температури тиск насиченої пари над кожною рідиною є сталим. З'ясовано, що в разі розчинення в розчиннику будь-якої нелеткої речовини тиск його насиченої пари знижується:

тиск пари розчинника над розчином нелеткої речовини є завжди менший, ніж тиск пари над чистим розчинником за однакової температури.

Відношення зниження тиску пари над розчином до тиску насиченої пари над розчинником називають відносним зниженням тиску пари над розчином.

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

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_2, \text{ де } N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, p_0 - p = \Delta p,$$

де p_0 – тиск насиченої пари розчинника над чистим розчинником;

p – тиск насиченої пари розчинника над розчином;

Δp – зниження тиску пари;

N_2 – мольна частка розчиненої речовини;

n_1 – кількість речовини розчинника, моль;

n_2 – кількість розчиненої речовини, моль.

Підвищення температури кипіння ($\Delta t_{\text{кип}}$) і зниження температури кристалізації ($\Delta t_{\text{кр}}$) розчину.

Температура кипіння розчину завжди вища від температури кипіння чистого розчинника. Аналогічно можна пояснити і зниження температури замерзання розчинів. Різницю між температурами кипіння розчину і чистого розчинника називають підвищенням температури кипіння розчину $\Delta t_{\text{кип}}$, а різницю між температурами замерзання розчину і чистого розчинника – зниженням температури замерзання розчину $\Delta t_{\text{зам}}$.

Підвищення температури кипіння ($\Delta t_{\text{кип}}$) і зниження температури кристалізації ($\Delta t_{\text{кр}}$) розчину прямо пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини (*III закон Рауля*).

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_E \cdot C_m, \quad \Delta t_{\text{кр}} = K_K \cdot C_m,$$

де K_E – ебуліоскопічна константа розчинника;

K_K – кріоскопічна константа розчинника;

C_m – моляльна концентрація розчину.

Значення ебуліоскопічної і кріоскопічної сталих залежать лише від природи розчинника і не залежать від природи розчиненої речовини. Для води $K = 1,86$, $E = 0,52$.

На відміну від розчинів неелектролітів у розчинах електролітів число частинок не відповідає числу молекул, воно збільшується за рахунок електролітичної дисоціації розчиненої речовини. Тому експериментальні значення величин Δp , $\Delta t_{\text{кр.}}$, $\Delta t_{\text{кип.}}$, $P_{\text{осм}}$ для розчинів кислот, основ і солей більші за теоретично обчислені за відповідними законами Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки міри відхилення Вант-Гофф запропонував ввести ізотонічний коефіцієнт, який є відношенням відповідних експериментальних значень величин Δp , $\Delta t_{\text{кр.}}$, $\Delta t_{\text{кип.}}$, $P_{\text{осм}}$ до теоретичного обчислених:

$$i = \frac{\Delta p_{\text{експ}}}{\Delta p_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.експ}}}{\Delta t_{\text{кип.теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кр.експ}}}{\Delta t_{\text{кр.теор}}} = \frac{P_{\text{осм.експ}}}{P_{\text{осм.теор}}}.$$

Ізотонічний коефіцієнт i пов'язаний із ступенем дисоціації електроліту α співвідношенням:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1},$$

де i – ізотонічний коефіцієнт; k – число іонів, на які дисоціює молекула електроліту.

Наприклад, для KCl $k = 2$, для Na_2SO_4 $k = 3$. Для розчинів електролітів:

$$\Delta p = i \cdot p_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\Delta t_{\text{кр.}} = i \cdot K_K \cdot C_m$$

$$P_{\text{осм.}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$$

4. Електролітична дисоціація. Водневий показник

Під час утворення багатьох розчинів *електроліти*, тобто ті речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм, розпадаються на йони. Процес розпаду електроліту на йони називають *електролітичною дисоціацією*.

Основні положення сучасної *теорії електролітичної дисоціації*:

– розчинення електроліту в полярному розчиннику супроводжується його розпадом на йони (катіони і аніони);

– процес розпаду молекул на йони називається дисоціацією; дисоціація – це процес ступінчастий і оборотний;

– усі йони в розчині знаходяться у сольватованому стані, тобто вони оточені оболонками, які складаються з полярних молекул розчинника;

– йони у розчині перебувають у хаотичному русі, але в електричному полі набувають напрямленого руху: катіони рухаються до негативного електроду (катода), аніони – до позитивного електроду (анода) (рис.15).

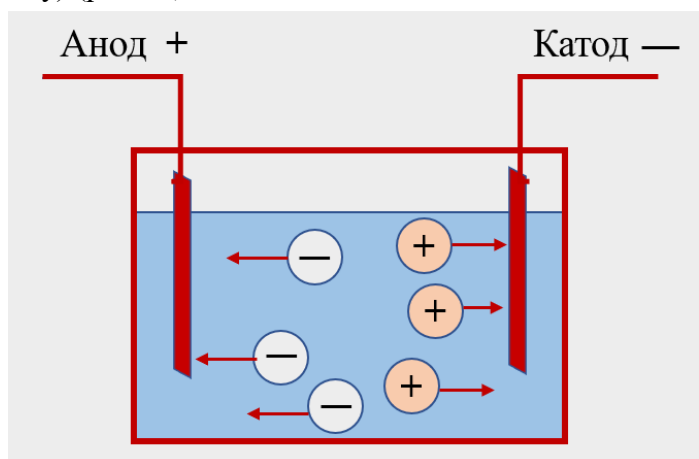
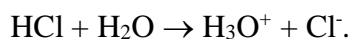


Рис. 15. Напрямок руху катіонів й аніонів в електричному полі.

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 гідrataцію йонів. Йони утворюють з водою (коли вода є розчинником) нестійкі сполуки – гідратовані йони. Отже, при розчиненні електролітів молекули розщеплюються на йони; йони взаємодіють з молекулами розчинника. При цьому обидва процеси – дисоціація і гідратація – відбуваються одночасно. Отже, дисоціація оборотний процес.

При дисоціації кислот утворюються йони гідроксонію:



Гідроксоній

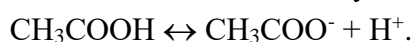
Кількісною характеристикою процесу дисоціації є **ступінь дисоціації α** . Ступінь дисоціації визначається як відношення концентрації молекул, що розпалися на йони, до загальної концентрації молекул у розчині. Вимірюється ступінь дисоціації у частках одиниці або відсотках і залежить від природи електроліту, концентрації розчину і температури.

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

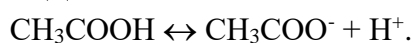
де $C_{\text{дис}}$ – число молів продисоційованого електроліту (моль/л);

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

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 ($\alpha > 50\%$). (Поняття ступеня дисоціації до них по суті і не може бути застосоване). Це більшість солей, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr та інші кислоти, гідроксиди лужних і лужноземельних металів. Слабкі електроліти дисоціюють частково ($\alpha < 3\%$). До них належать більшість органічних кислот, H_2CO_3 , H_2S , HCN , NH_4OH та інші. Характерною особливістю слабких електролітів є встановлення хімічної рівноваги між іонами і молекулами розчиненої речовини:



Для рівноваги, яка встановлюється в розчині слабого електроліту між молекулами й іонами, можна записати вираз константи рівноваги. Дисоціації оцтової кислоти відбувається за рівнянням:



Константа рівноваги має вигляд:

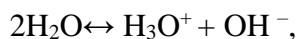
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабкого електроліту, називається **константою дисоціації**. Вона залежить від природи електроліту, природи розчинника, температури розчину, але не залежить від концентрації електроліту.

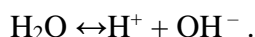
Константа рівноваги характеризує здатність кислоти або основи розпадатися на іони: чим вище K , тим легше електроліт дисоціює.

Багатоосновні кислоти і багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто. При ступінчастій дисоціації речовин наступний (другий) ступінь характеризується меншим розпадом, ніж попередній (перший), тобто $K_1 > K_2$.

Хімічно чиста вода, наприклад дистильована, є дуже слабким електролітом. Вона незначною мірою дисоціює на іони за рівнянням:



або у спрощеному вигляді:



Для стану рівноваги можна записати вираз константи дисоціації води:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{або} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}].$$

Добуток $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ називається йонним добутком води (K_w). За кімнатної температури йонний добуток води рівний $1 \cdot 10^{-14}$.

У хімічно чистій воді та будь-якому водному розчині за сталої температури добуток активностей гідроген- та гідроксид-іонів є постійною величиною

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{const} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Оскільки йонний добуток води – величина стала, то знаючи концентрацію одного іону можна знайти концентрацію іншого:

$$[\text{H}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = 10^{-14}/[\text{H}^+].$$

Експериментально встановлено, що концентрація йонів Гідрогену та Гідроксилу у воді складає 10^{-7} моль/л. Це незначна величина і дистильована вода не проводить електричний струм. Практично лише 2 молекули води із 1100 млн розпадаються на йони.

Залежно від концентрації йонів H^+ або OH^- реакцію середовища розчинів (тобто їх кислотність або лужність) виражають так:

- якщо у розчині $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л – середовище нейтральне;
- якщо у розчині $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$; $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л – середовище кисле;
- якщо у розчині $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$; $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л – середовище лужне.

На практиці записувати концентрації йонів H^+ або OH^- через негативний ступінь не зовсім зручно. Тому середовище розчинів характеризують величиною водневого показника рН.

Водневий показник рН – це негативний десятковий логарифм концентрації йонів Гідрогену в розчині.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad \text{або} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Оскільки концентрація йонів Гідрогену може змінюватись у межах йонного добутку, то рН змінюється в інтервалі від нуля до чотирнадцяти.

За допомогою рН середовище розчинів характеризують наступним чином:

- нейтральне – $\text{pH} = 7$ ($\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$);
- кисле – $\text{pH} < 7$;
- лужне – $\text{pH} > 7$.

Залежність між величиною рН і реакцією водного розчину можна зобразити наступним чином:



Із схем видно, що, чим менше значення рН розчину, тим більша концентрація йонів H^+ , тобто вища кислотність середовища, і навпаки, чим більше значення рН, тим менша концентрація йонів H^+ , тобто вища основність середовища.

Наприклад, значення рН дощової води складає 6 (слабокисла реакція); водопровідної води – рН = 7,5 (слабколужна реакція), сліз – 7,0 (нейтральна реакція), шлункового соку – 1,7 (сильнокисла реакція).

рН крові 7,34 (артеріальної) та 7,4 (венозної). Підвищення рН крові хоча б на 0,1 призводить до важких захворювань, а відхилення на $\pm 0,4$ одиниці рН спричиняє смерть.

Виняткова роль рН в різноманітних процесах – і в природі, і в техніці. Рослини можуть існувати лише в певних межах рН для кожного виду. Для буряка, наприклад, оптимальним є значення рН 6-8, для картоплі – 4-8, жита – 4-7, пшениці – 5-8. Тобто для нормального розвитку сільськогосподарських культур і одержання високих врожайів необхідна певна реакція ґрунтового розчину.

Точне значення рН розчинів можна розрахувати або експериментально визначити за допомогою спеціальних електрохімічних методів. Однак для наближеного знаходження величини рН користуються індикаторами (від лат. слова indicator – той, хто вказує).

Індикатор – це хімічна сполука, яка дозволяє візуалізувати досягнення системою певного стану з відповідною величиною рН середовища, що виявляється у виникненні помітної ознаки (змінення забарвлення, випадіння осаду, поява люмінісценції тощо).

Існує декілька груп індикаторів, кожна з яких має своє призначення. Так, для визначення рН розчину використовують здебільшого кислотно-основні індикатори – найчастіше це складні органічні кислоти чи основи, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції середовища (рис.16). До основних кислотно-основних індикаторів відносять фенолфталеїн, метиловий оранжевий, лакмус та універсальний індикатор.



Рис.16. Зміна забарвлення основних індикаторів залежно від рН-середовища.

5. Гідроліз солей.

Взаємодію солі з водою, яка призводить до утворення слабодисоційованого або погано розчинного електроліту, називають **гідролізом солі**.

Реакції гідролізу, звичайно, протікають без зміни ступеня окиснення. І в загальному випадку під гідролізом розуміють реакції обмінного розкладу між водою і відповідною сполукою.

За невеликим винятком, майже всі солі є сильними електролітами. Це значить, що незалежно від того, взаємодією якої кислоти чи основи вони отримані, у воді солі дисоціюють практично повністю.

Залежно від сили кислоти і основи, з яких утворена сіль, є чотири випадки гідролізу:

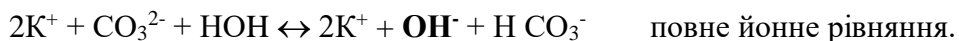
1. Гідроліз солей, утворених взаємодією сильних основ і слабких кислот.

У солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами, відбувається **гідроліз по аніону**, а розчини цих солей мають **лужну реакцію** ($pH > 7$).

При розчиненні у воді натрій карбонату, солі слабкої кислоти і сильної основи, сіль розпадається на йони:



Виникнення лужної реакції розчину зумовлене зв'язуванням йону H^+ , що утворюється при дисоціації води ($HON \leftrightarrow H^+ + OH^-$), аніоном слабкої кислоти з утворенням іону або молекули слабодисоційованої кислоти:

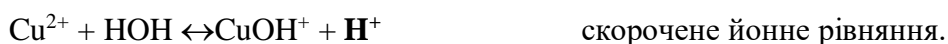


2. Гідроліз солей, утворених взаємодією сильної кислоти і слабкої основи.

У солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою відбувається **гідроліз по катіону**, а розчини таких солей мають **кислу реакцію** ($pH < 7$).

У водних розчинах таких солей відбувається зв'язування OH^- – йонів води катіоном слабкої основи і накопичування H^+ – йонів у розчині.

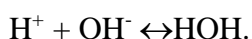
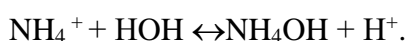
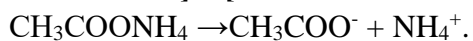
Наприклад, гідроліз розчину купрум хлориду, утвореного слабкою основою та сильною кислотою:



3. Гідроліз солей, утворених взаємодією слабкої основи і слабкої кислоти.

Солі, утворені слабкою кислотою і слабкою основою, в розчинах не існують (гідролізують повністю, розкладаються водою).

В цьому випадку зв'язуються OH^- і H^+ – йони води та середовище є близьким до **нейтрального**: $[H^+] \approx [OH^-] \approx 10^{-7}$ моль/л; і $pH \approx 7$.



Гідроліз тут відбувається із значною мірою (внаслідок того, що вже не один, а одразу два процеси зсувають рівновагу йонізації води). Переконалися в цьому можна по запаху розчину CH_3COONH_4 , який одночасно пахне оцтовою кислотою і аміаком.

4. Солі, утворені взаємодією сильної основи і сильної кислоти.

Солі сильної основи і сильної кислоти **не гідролізують**, так як при розчиненні їх у воді не відбувається зв'язування ні H^+ ні OH^- , які виникають в результаті дисоціації води.

Отже, середовище розчинів солей, утворених сильними основами і сильними кислотами, нейтральне ($pH \approx 7$).

Окисно-відновні та електрохімічні процеси.

1. Ступінь окиснення. Окисно-відновні реакції;
2. Метод електронного балансу. Типи окисно-відновних реакцій;
3. Електродний потенціал. Подвійний електричний шар;
4. Гальванічний елемент. Електрорушійна сила.

1. Ступінь окиснення. Окисно-відновні реакції.

Нерівномірність розподілу електронів між атомами в сполуках дістала назву *окиснюваності*.

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*.

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. 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} .

Заряди іонів, на відміну від ступеня окиснення, позначають арабською цифрою із знаком “+”, “-” після цифри: Ca^{2+} , Na^{+} , SO_4^{2-} , Cl^{-} .

Правила визначення ступеня окиснення

1. Ступінь окиснення елементів в простих речовинах дорівнює нулю.
 Cl_2^0 , Br_2^0 , N_2^0 , Na^0 .
2. Ступінь окиснення Оксигену у сполуках дорівнює -2 ; винятком є пероксида, де Оксиген має ступінь окиснення -1 : $H_2O_2^{-1}$, флуориди Оксигену $O^{+2}F_2$ та інші.
3. Гідроген у всіх сполуках з неметалами має ступінь окиснення $+1$: $H^{+1}Cl$; а в гідридах металів -1 : NaH^{-1} ;
4. Ступінь окиснення простого йона дорівнює його заряду: $Mg^{2+}CO_3$; $Al^{+3}Cl^{-1}_3$.
5. Сума ступенів окиснення всіх атомів або іонів, які входять до складу сполуки, дорівнює нулю.
 $FeCl_3 \quad +3+3 \cdot (-1) = 0$

Реакції, які супроводяться зміною ступеня окиснення елементів, називають *окисно-відновними*. Ступінь окиснення змінюється внаслідок перерозподілу електронної густини між атомами реагентів або переходу електронів від одного учасника реакції до іншого, якщо реакція відбувається у розчинах електролітів.

До окисно-відновних реакцій належить більшість хімічних перетворень. Це не тільки біохімічні перетворення, які відбуваються в природі (фотосинтез, дихання, травлення), а й різні технологічні процеси. На окисно-відновних реакціях ґрунтується технологія одержання металів із руд, розплавів і розчинів, одержання мінеральних добрив і мікродобрив, синтез барвників, лікарських препаратів, гормонів росту рослин. Тому вивчення окисно-відновних процесів є важливим.

Віддавання електронів, яке супроводиться підвищенням ступеня окиснення елемента, називають *окисненням*.

Приєднання електронів, що супроводжується зниженням ступеня окиснення елемента, називають *відновленням*.

Відновник: $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + 1e^-$ - процес окиснення.

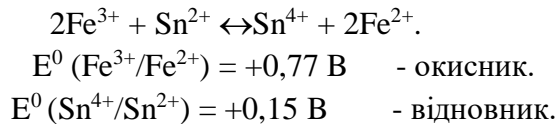
Окисник: $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ - процес відновлення.

Речовину, до складу якої входить елемент, що окиснюється, називають *відновником*; а речовину, яка містить елемент, який відновлюється, - *окисником*.

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

Знаючи відносну силу різних окисників і відновників, можна передбачити напрям протікання реакції.

Наприклад:



Умовою здійснення окисно - відновної реакції є додатне значення ЕРС сумарної реакції:

$$\text{ЕРС} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В.}$$

Отже, реакція буде проходити в прямому напрямку: Fe^{3+} буде відновлюватись, а Sn^{2+} буде окиснюватись.

2. Метод електронного балансу. Типи окисно-відновних реакцій.

Для урівнювання окисно-відновних реакцій найчастіше використовують метод електронного балансу.

Записують реагенти у молекулярній формі:

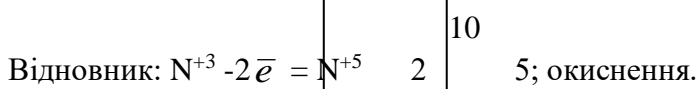
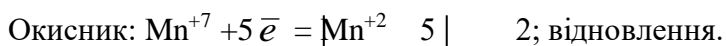


Перманганат калію містить Манган у вищому ступені окиснення, тому може бути тільки окисником. Нітрит калію містить N^{+3} , це проміжний ступінь окиснення і в даному випадку, якщо Mn^{+7} – окисник, то N^{+3} може бути тільки відновником.

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 визначаємо кількість електронів, які віддає відновник і приєднує окисник – складаємо електронний баланс:



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



Спочатку знаходять коефіцієнти біля всіх катіонів (крім H^+), потім аніонів. Потім підраховують число атомів Н, а перевіряють правильність за числом атомів Оксигену.

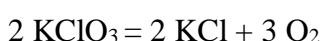
Розрізняють три типи окисно-відновних реакцій:

1) *міжмолекулярні реакції*, у яких атоми, що змінюють ступінь окиснення, належать до різних речовин:



Такі реакції становлять найбільшу групу окисно-відновних реакцій;

2) *внутрішньомолекулярні реакції*, у яких окисник і відновник є в складі однієї й тієї ж сполуки:



До таких реакцій належать реакції термічного розкладу;

3) *реакції диспропорціювання* (самоокиснення-самовідновлення або дисмутації), у яких атоми одного й того ж елемента і окиснюються, і відновлюються:



Такі реакції можуть відбуватися лише за участю сполук, які містять елементи в проміжних ступенях окиснення.

3. Електродний потенціал. Подвійний електричний шар.

На межі метал - розчин електроліту за рахунок виходу йонів з металу або адсорбції йонів із розчину на металі завжди утворюється подвійний електричний шар.

Подвійний електричний шар (ПЕШ) – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів.

Як впливає із визначення, ПЕШ утворюється на межі поділу фаз, коли тонкий приповерхневий шар кожної з них одержує заряд протилежного знаку, тому подвійний електричний шар деякою мірою подібний до обкладинок конденсатору. Він складається з двох частин (рис.17):

– адсорбційний шар – щільна внутрішня площина товщиною 10^{-10}м , яка безпосередньо прилягає до поверхні металу і характеризується меншою діелектричною проникністю, ніж в об'ємі розчину. В адсорбційному шарі локалізуються жорстко орієнтовані диполі розчинника, а також ті йони з розчину, що частково десольватувалися внаслідок хімічної взаємодії з поверхнею металу;

– дифузійний шар товщиною $10^{-9}\text{-}10^{-5}\text{м}$, в якому концентрація йонів поступово зменшується, але зберігається їх певна орієнтація відносно металу. Розподілення сольватованих йонів на поверхні металу зумовлюється протидією теплового руху і кулонівських сил – подібно до молекул газу в земній атмосфері. Ступінь дифузійності зростає з підвищенням температури та зменшенням концентрації розчину і заряду металу.

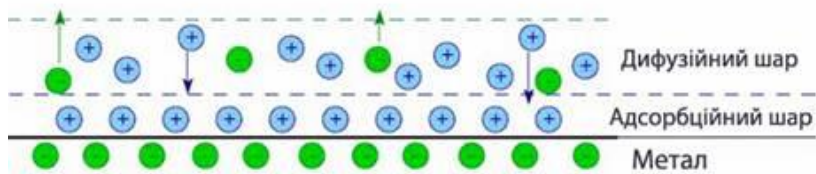


Рис.17. Схема подвійного електричного шару

Різниця зарядів у такому шарі зумовлює виникнення електродного потенціалу на поверхні металу. Величина рівноважного потенціалу (ϕ) залежить від природи металу, концентрації його йонів у розчині, температури. Абсолютне значення потенціалу на поверхні металу, зануреного у розчин його солі, заміряти неможливо. Його знаходять у порівнянні з нормальним водневим електродом, потенціал якого умовно прийнятий за нуль. При цьому електродний потенціал називається стандартним (ϕ_0), якщо концентрації йонів у розчині становлять 1 моль/л, тиск водню 101,325 кПа, температура 298 К. Можна використовувати для порівняння й інші електроди, потенціал яких відомий і стабільний (хінгідронний, каломельний).

Якщо метали розташувати в ряд за величинами стандартних електродних потенціалів у порядку їх зростання, то одержиться електрохімічний ряд напруг металів (табл.6). Оскільки значення потенціалу характеризує окисно- відновні властивості системи Me^{n+}/Me , місце металу в ряду напруг визначає його хімічну активність у водних розчинах. Більш активним є той метал, потенціал якого менший, тобто той, що розташований ближче до початку ряду напруг.

Окиснювальна активність йонів металів зростає, навпаки, у напрямку збільшення електродних потенціалів.

Величина рівноважного електродного потенціалу металу (ϕ) в розчині його солі розраховується за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}, \text{ де}$$

φ_0 – стандартний електродний потенціал металу, В;

n – число електронів, що беруть участь в окисненні чи відновленні однієї молекули;

$C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрація іонів металу в розчині солі, моль/л.

Таблиця 6

Електрохімічний ряд напруг металів

Електрод	$\varphi_0, \text{ В}$	Електрод	$\varphi_0, \text{ В}$
Li^+/Li	- 3,04	Cd^{2+}/Cd	- 0,40
Rb^+/Rb	- 2,92	Co^{2+}/Co	- 0,28
K^+/K	- 2,92	Ni^{2+}/Ni	- 0,23
Ba^{2+}/Ba	- 2,90	Sn^{2+}/Sn	- 0,14
Ca^{2+}/Ca	- 2,86	Pb^{2+}/Pb	- 0,13
Na^+/Na	- 2,71	Fe^{3+}/Fe	- 0,04
La^{3+}/La	- 2,52	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	- 0,00
Mg^{2+}/Mg	- 2,36	Sn^{4+}/Sn	+ 0,13
Be^{2+}/Be	- 1,85	Sb^{3+}/Sb	+ 0,24
Al^{3+}/Al	- 1,66	Bi^{3+}/Bi	+0,31
Ti^{2+}/Ti	- 1,63	Co^{3+}/Co	+ 0,33
Ti^{3+}/Ti	- 1,21	Cu^{2+}/Cu	+ 0,34
Mn^{2+}/Mn	- 1,19	Cu^+/Cu	+ 0,52
V^{2+}/V	- 1,17	Ag^{2+}/Ag	+ 0,80
Cr^{2+}/Cr	- 0,85	Pb^{4+}/Pb	+ 0,84
Zn^{2+}/Zn	- 0,76	Hg^{2+}/Hg	+ 0,85
Cr^{3+}/Cr	- 0,74	Pt^{2+}/Pt	+ 1,19
Fe^{2+}/Fe	- 0,44	Au^{3+}/Au	+ 1,50

Окиснювальна активність іонів металів зростає, навпаки, у напрямку збільшення електродних потенціалів.

Величина рівноважного електродного потенціалу металу (φ) в розчині його солі розраховується за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}, \text{ де}$$

φ_0 – стандартний електродний потенціал металу, В;

n – число електронів, що беруть участь в окисненні чи відновленні однієї молекули;

$C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрація іонів металу в розчині солі, моль/л.

4. Гальванічний елемент. Електрорушійна сила.

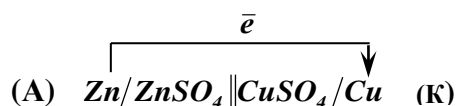
Якщо скласти електрохімічне коло з двох електродів, опущених у розчини електролітів, сполучити електроди провідником і забезпечити перехід іонів між електролітами, то в одержаній системі буде здійснено напрямлений безперервний рух електронів за рахунок різниці потенціалів електродів.

Від електрода з меншим значенням потенціалу (*анод*, від'ємний полюс) електрони переміщуються до електрода з більшим значенням потенціалу (*катод*, додатний полюс). В системі виникає електричний струм. При цьому на *аноді* іде процес окиснення, на *катоді* – відновлення. Такий прилад називається гальванічним елементом.

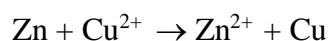
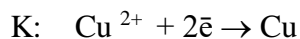
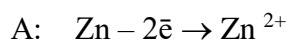
Отже, гальванічний елемент – це прилад, в якому хімічна енергія самовільної окисно – відновної реакції перетворюється в електричну.

Мідно – цинковий гальванічний елемент (елемент Даніеля - Якобі).

Схема гальванічного елемента:



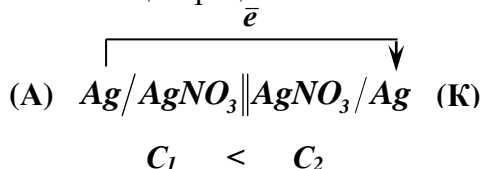
Процеси на електродах:



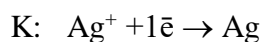
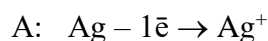
(іонне рівняння струмоутворюючої реакції).

Концентраційний гальванічний елемент. Різниця потенціалів може виникнути і в тому випадку, коли електроди виготовлені з одного і того ж матеріалу, але концентрації іонів у розчинах електролітів різні. Такі гальванічні елементи називаються концентраційними.

Схема концентраційного гальванічного елемента:



Процеси на електродах:



У цьому випадку відбувається перенос іонів аргентуму з анода на катод та їх відновлення до молекул на катоді.

Електрорушійна сила гальванічного елемента (E, V) дорівнює різниці потенціалів катода й анода: $E_{PC} = \varphi_K - \varphi_A$,

де φ_K, φ_A – потенціали, розраховані за рівнянням Нернста.

Лекція 8

Основи хімічної термодинаміки

1. Внутрішня енергія та ентальпія;
2. Закони термодинаміки;
3. Ентропія, енергія Гіббса та напрямленість хімічних процесів.

1. Внутрішня енергія та ентальпія.

Однією з характерних ознак хімічних реакцій є виділення або поглинання енергії. Під час розриву зв'язків енергія поглинається, а під час утворення – виділяється. Перебіг реакцій пов'язаний з розривом одних хімічних зв'язків і виникненням інших, тому супроводжується виділенням або поглинанням енергії в різних проявах (теплота, світло, електричний струм). Наприклад, процес горіння речовин завжди відбувається з виділенням тепла і світла.

Для вивчення енергетики хімічних реакцій використовують термодинамічний підхід.

Термодинаміка – це наука, що вивчає закони взаємоперетворення і передавання енергії у фізичних і хімічних процесах.

Система – це сукупність тіл, які виділені з простору.

Якщо в системі можливий масо- і теплообмін, то така система є термодинамічною. Приклад термодинамічної системи – балон з газом.

Ізольована система – це система, яка не обмінюється теплотою, енергією чи роботою з навколишнім середовищем.

Незамкнута, або відкрита, система обмінюється з навколишніми тілами масою та енергією.

Закрита система – це система, яка обмінюється з оточенням енергією і теплом, але не обмінюється масою.

Наприклад, склянка з водою – незамкнута система, хімічні реактиви у склянці зі щільно притертим корком – замкнута, хімічні реактиви у вакуумованій і запаяній колбі – ізольована система.

Енергетичний стан системи під час хімічних, фазових та структурних перетворень і хімічну спорідненість оцінюють за допомогою таких основних термодинамічних функцій: ентальпія (H), ентропія (S) та ізобаро-ізотермічний потенціал (G).

Ці термодинамічні функції є функціями стану, тобто вони не залежать від шляху перебігу процесу і залежать лише від початкового і кінцевого станів системи.

Кожне тіло, кожна речовина має певний запас енергії в прихованому вигляді, кількість якої залежить від кількості речовини, її складу і стану. Цю енергію називають внутрішньою.

Внутрішня енергія тіла U – це повна енергія цього тіла, що складається з кінетичної енергії хаотичного руху молекул (поступального, коливального й обертального), потенціальної енергії взаємодії між ними (енергії притягання і відштовхування) і внутрішньомолекулярної енергії (енергії хімічних зв'язків, взаємодії ядер, руху електронів).

Виміряти абсолютне значення U неможливо, і в цьому немає потреби. Важливо знати зміну енергії в разі переходу системи з одного стану в інший:

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

де U_2 і U_1 – внутрішня енергія системи в стані II і стані I.

Перехід системи з одного стану в інший може відбуватися за таких умов:

- 1) сталого об'єму системи ($V = \text{const}$) – ізохорний процес (у авто-клаві);
- 2) сталого тиску ($P = \text{const}$) – ізобарний процес (у відкритій колбі);
- 3) сталої температури ($T = \text{const}$) – ізотермічний процес (у відкритій колбі).

Нехай система зі стану I переходить у стан II унаслідок поглинання певної кількості теплоти Q . Тоді, закон збереження маси й енергії, відкритий Ломоносовим і Лавуазьє, який ще часто називають *першим законом термодинаміки*, стверджує:

зміна енергії системи в разі переходу з одного стану в інший не залежить від шляху процесу, а залежить лише від початкового і кінцевого стану системи.

Математичний вираз першого закону термодинаміки – сума зміни внутрішньої енергії системи і виконаної системою роботи дорівнює кількості теплоти, наданої системі:

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

Робота A – це робота, що протидіє всім силам, які діють на систему (зовнішній тиск, електричне і магнітне поля).

Під час хімічних реакцій руйнуються зв'язки між атомами у молекулах вихідних речовин (енергія поглинається) і виникають нові зв'язки у молекулах продуктів реакції (енергія виділяється). Як правило, це енергія тепла.

Величину теплової енергії Q що виділяється чи поглинається під час хімічних реакцій називають *тепловий ефект хімічної реакції*. Реакції, що відбуваються з виділенням тепла – *екзотермічні*. $A + B \rightarrow D + Q$.

Реакції, що відбуваються з поглинанням тепла – *ендотермічні*. $L + M \rightarrow N - Q$.

Розділ термодинаміки, що вивчає енергетичні ефекти хімічних реакцій, називають *термохімією*.

За постійного тиску і температури *тепловий ефект хімічної реакції* виражають зміною ентальпії ($\Delta H_{x.p.}$, кДж). Для екзотермічної реакції $\Delta H_{x.p.} < 0$, для ендотермічної реакції $\Delta H_{x.p.} > 0$. Ентальпія – це тепловміст системи (рис. 18).



Рис.18. Зв'язок між ентальпією та теплотою хімічної реакції.

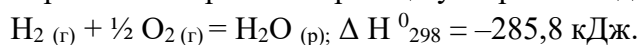
Якщо умови проведення реакції стандартні – температура 298 K ($25\text{ }^\circ\text{C}$), тиск $101,325\text{ кПа}$ (1 атм), то зміну ентальпії називають стандартною ($\Delta H^0_{x.p.}$).

2. Закони термохімії.

Тепловий ефект реакції утворення 1 моля хімічної сполуки з елементів називається *ентальпією утворення сполуки* ($\Delta H^0_{утв.}$, кДж/моль). Стандартна ентальпія утворення є мірою термодинамічної стійкості сполуки, кількісним вираженням тепловмісту речовини. Більш стійкою за стандартних умов є та речовина, що має менше алгебраїчне значення $\Delta H^0_{утв.}$. Ентальпії утворення простих речовин (H_2 ; Cl_2 ; Fe) рівні нулю.

Теплові ефекти зазначають поряд з рівняннями хімічних реакцій. У такому випадку рівняння реакцій називають термохімічними. В термохімічних рівняннях, крім значення ентальпії зі знаком “-” (для екзотермічних реакцій) або “+” (для ендотермічних реакцій), ще зазначають стан речовини: (к) – кристалічний, (р) – рідкий, (г) – газоподібний.

Термохімічне рівняння реакції утворення води в рідкому стані можна записати так:



Тепловий ефект реакції розкладу сполуки називають *ентальпією розкладу* ($\Delta H^0_{розкладу}$).

Перший закон термохімії (Лавуазьє, Лаплас, 1780-1784 рр.) – зміна ентальпії прямої хімічної реакції рівна за абсолютним значенням і протилежна за знаком зміні ентальпії зворотної реакції. Зокрема при розкладі сполуки на прості речовини відбувається зміна ентальпії,

рівна за модулем, але протилежна за знаком зміні ентальпії при утворенні цієї сполуки з тих же простих речовин:

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0 = -\Delta H_{\text{розкладу}}^0$$

Другий закон термохімії (закон Гесса). Ентальпія – функція стану системи. Тому *тепловий ефект хімічної реакції $\Delta H_{\text{х.р.}}$ залежить лише від природи і фізичного стану реагуючих речовин і продуктів реакції і не залежить від шляху її проведення.*

Під час термохімічних розрахунків використовують *наслідок* з закону Гесса:

Тепловий ефект хімічної реакції рівний різниці між сумою ентальпій утворення продуктів реакції і сумою ентальпій утворення реагуючих речовин з урахуванням їх коефіцієнтів у рівнянні реакції:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum n \Delta H_{\text{утв.}}^0 (\text{прод.}) - \sum n \Delta H_{\text{утв.}}^0 (\text{реаг. реч.})$$

де $\Delta H_{\text{утв.}}^0$ – стандартні ентальпії утворення продуктів і реагуючих речовин.

Другим наслідком із закону Гесса є таке твердження:

Тепловий ефект реакції $\Delta H_{\text{р-ції}}$ дорівнює різниці між сумами теплот згоряння вихідних речовин і сумами теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H_{\text{р-ції}} = \sum \Delta H_{\text{згор. вих. речовин}} - \sum \Delta H_{\text{згор. продуктів р-ції}}$$

Стандартні ентальпії утворення визначені для багатьох складних речовин (містяться у довідкових таблицях).

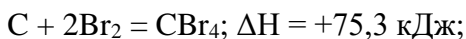
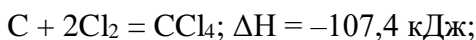
За допомогою термохімічних розрахунків можна визначити енергію хімічних зв'язків, енергії кристалічних ґраток.

Важливо знати напрям хімічного процесу, на якій стадії може спинитися певна хімічна реакція, чи є можливим за конкретних умов перебіг хімічної реакції в разі змішування двох чи більше речовин.

Одним з перших правил, що визначали напрям хімічних реакцій, був принцип Бертло–Томсена:

Хімічні реакції, які відбуваються без підведення теплоти ззовні, проходять у напрямі максимального виділення теплоти, тобто є екзотермічними.

Тобто чим більший тепловий ефект реакції, тим стійкіша сполука утворюється. Це добре підтвержене на прикладі реакцій вуглецю з галогенами:



Ентальпійний ефект змінюється від $-920,5$ до $+251,0$ кДж, і в цьому ряду справді зменшується стійкість сполук: CI_4 розкладається уже за 170°C .

Та цей принцип виконується не завжди і не завжди дає змогу пояснити перебіг хімічних реакцій. На підставі принципу Бертло–Томсена не можна пояснити перебігу оборотних реакцій, які за одних умов відбуваються в прямому напрямі, а за інших – у зворотному.

3. Ентропія, енергія Гіббса та напрямленість хімічних процесів

Для пояснення напрямку перебігу хімічних реакцій потрібні додаткові чинники. Під час реакцій або фазових перетворень система може переходити у більш впорядкований або у менш впорядкований стан.

Мірою неупорядкованості системи є *ентропія* S . Вона відображає хаотичний рух частинок у системі і може бути обчислена за рівнянням:

$$S = k \cdot \ln W,$$

де k – стала Больцмана, $k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж / К;

w – термодинамічна ймовірність, число мікростанів, якими може бути здійснено даний макростан системи.

Зміна ентропії реакції $\Delta S^0_{x.p.}$ обчислюється як різниця між сумою ентропій утворення продуктів та сумою ентропій утворення реагентів:

$$\Delta S^0_{x.p.} = \sum n S^0_{\text{утв. (прод.)}} - \sum n S^0_{\text{утв. (реаг. реч.)}},$$

де $S^0_{\text{утв.}}$ – стандартні ентропії утворення продуктів і реагуючих речовин, Дж/моль·К.

Згідно з другим законом термодинаміки (або законом збільшення ентропії):

В ізольованих системах ентропія самовільного процесу зростає, тобто $\Delta S > 0$.

Ентропія зростає ($\Delta S > 0$) для процесів, що відбуваються зі зменшенням упорядкованості в розташуванні частинок системи:

- 1) розширення газів;
- 2) фазових перетворень з переходом від твердого до рідкого і газоподібного станів;
- 3) розчинення кристалічних речовин.

Ентропія зменшується ($\Delta S < 0$) для процесів, що відбуваються зі збільшенням упорядкованості в розташуванні частинок системи:

- 1) стиснення газів;
- 2) конденсації і кристалізації речовин.

Відповідно до постулату Планка, ентропія ідеального кристала індивідуальної речовини за температури 0 К наближається до нуля, тобто за таких умов простежують найбільшу впорядкованість системи.

Розмірність ентропії – [Дж/(моль К)]. На відміну від ентальпії, абсолютні значення ентропії за різних температур можна обчислити. Стандартна ентропія S^0_{298} стосується 1 моля речовини за стандартних умов.

Додатне значення ΔS свідчить про самовільний перебіг процесу в системі, а від'ємне – про те, що процес може відбуватися лише з затратаю певної кількості енергії.

Зміну ентропії в хімічних процесах обчислюють як різницю між ентропіями кінцевого і початкового станів системи:

зміна ентропії реакції дорівнює різниці між сумами ентропій продуктів реакції і вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta S_{p-ції} = \sum S_{\text{продуктів р-ції}} - \sum S_{\text{вих. речовин.}}$$

Для простих речовин $S^0_{298} \neq 0$ (на відміну від ΔH^0_{298}).

Отже, на напрям хімічної реакції впливають два чинники: ΔH і ΔS .

Якщо $\Delta S = 0$, то система перебуває в стані з мінімумом енергії, а якщо $\Delta H = 0$, то цей стан системи є найбільш невпорядкованим.

В екзотермічних процесах рушійною силою є ентальпія, а в ендотермічних важливішу роль відіграє ентропія.

Розмірності ентальпії [Дж/моль] та ентропії [Дж/(моль К)] не збігаються, тому кількісно порівнювати їхні значення не можна. Для зіставлення цих величин беруть не ΔS , а добуток абсолютної температури на зміну ентропії $T\Delta S$ і порівнюють цю величину з ΔH .

У стані рівноваги, коли ентальпійний ΔH і ентропійний $T\Delta S$ чинники компенсують один одного, справджується рівність

$$\Delta H = T\Delta S.$$

Потенціал, який є рушійною силою хімічних процесів, що відбуваються за $P, T = \text{const}$, називають енергією Гіббса G , або ізобарно ізотермічним потенціалом.

Енергія Гіббса пов'язана з ентальпією, ентропією і температурою співвідношенням

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

тобто вона відображає сумарний ефект ентальпійного й ентропійного чинників.

Отже, якщо $\Delta G < 0$, то реакція відбувається самочинно; у разі $\Delta G > 0$ процес не проходить; а рівність $\Delta G = 0$ характеризує стан хімічної рівноваги (табл. 7).

Чим менше значення має енергія Гіббса ΔG , тим далі є система від стану рівноваги, і тим більше вона реакційноздатна.

Таблиця 7

Напрямок перебігу реакцій за різних знаків ΔH та ΔS

Знак зміни функції			Можливість самочинного перебігу реакції	Приклад реакції
ΔH	ΔS	ΔG		
–	+	–	Можлива за будь-яких температур	$C_6H_{6(p)} + 7,5O_{2(r)} = 6CO_{2(r)} + 3H_2O_{(r)}$
+	–	+	Неможлива за будь-яких температур	$N_{2(r)} + 2O_{2(r)} = 2NO_{2(r)}$
–	–	\pm	Можлива за достатньо низьких температур	$3H_{2(r)} + N_{2(r)} = 2NH_{3(r)}$
+	+	\pm	Можлива за достатньо високих температур	$N_2O_{4(r)} = 2NO_{2(r)}$

Подібно до ентальпії, абсолютне значення енергії Гіббса визначити неможливо, однак можна точно обчислити різницю ΔG для різних процесів. ΔG обчислюють відповідно до наслідку із закону Гесса:

Зміна енергії Гіббса для реакції дорівнює різниці між сумами змін енергій Гіббса продуктів реакції і вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta G_{p-ції} = \sum \Delta G_{продуктів\ p-ції} - \sum \Delta G_{вих.речовин.}$$

Зміну енергії Гіббса для процесів, у яких кожна речовина перебуває за стандартних умов, позначають ΔG^0_{298} .

Зміни енергії Гіббса утворення речовин за стандартних умов наведені у відповідних довідниках. Для простих речовин приймають, що ΔG дорівнює нулю.

Хімічна кінетика

1. Загальні поняття хімічної кінетики;
2. Швидкість хімічної реакції. Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації та температури;
3. Каталіз.

1. Загальні поняття хімічної кінетики.

Хімічна термодинаміка дозволяє передбачити принципову можливість чи неможливість самочинного перебігу реакції, а також розрахувати рівноважні концентрації реагуючих речовин. Однак цього недостатньо для визначення швидкості і механізму реакції та керування процесом. Тривалість реакції найчастіше не пов'язана зі значенням енергії Гіббса. Наприклад, термодинамічні розрахунки свідчать, що можливість самочинного утворення води з простих речовин за схемою



значно вища порівняно з утворенням води за реакцією нейтралізації



Незважаючи на те, що для реакції (1) енергія Гіббса має менше значення, за звичайних умов вона без наявності каталізатора не відбувається. І навпаки, реакція (1) перебігає практично миттєво. Такі якісні та кількісні особливості процесів, що проходять протягом деякого часу, пояснює хімічна кінетика.

Хімічна кінетика – це розділ хімії, який вивчає швидкість і механізми перебігу хімічних реакцій та їх залежність від окремих чинників. Хімічна кінетика вирішує дві конкретні задачі, першою з яких є визначення механізму реакції.

Механізм реакції – це сукупність і послідовність елементарних стадій, через які проходить хімічна реакція від вихідних речовин до кінцевих продуктів.

Звичайне рівняння реакції містить інформацію тільки про склад і кількість речовин, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, але не відображає реальних процесів, які відбуваються в дійсності, тобто не описує елементарні стадії.

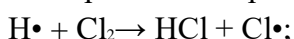
Елементарні стадії – це проміжні одиничні процеси протягом хімічної реакції, які не можуть бути розділені на простіші акти хімічної взаємодії і які включають зіткнення реагуючих частинок, розрив зв'язків у вихідних сполуках, утворення проміжних сполук і взаємодію між ними, виникнення нових зв'язків і одержання продуктів реакції.

Встановлення механізму пов'язано з класифікацією реакцій за молекулярністю.

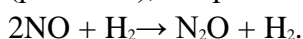
Молекулярність реакції – це характеристика, яка визначається кількістю молекул, що беруть участь в елементарній стадії при взаємодії чи перетворенні частинок.

За молекулярністю розрізняють такі реакції:

- **мономолекулярні** (рис. 19 а), при яких відбувається перетворення однієї молекули (ізомеризація, дисоціація тощо), наприклад: $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$;
- **бімолекулярні** реакції (рис. 19 б), при яких здійснюється перетворення двох частинок (молекул, іонів, радикалів, атомів). Наприклад, взаємодія між атомом водню, який має неспарений електрон (на схемі позначений точкою) з молекулою хлору:



- **тримолекулярні** реакції, які проходять при одночасному зіткненні трьох частинок (рис. 19 в), наприклад:



Доведено, що одночасне зіткнення більше трьох молекул практично неможливе. Наявність у рівнянні реакції великих стехіометричних коефіцієнтів (коли їх сума перебільшує 3) однозначно вказує на складний механізм, який включає декілька елементарних актів.

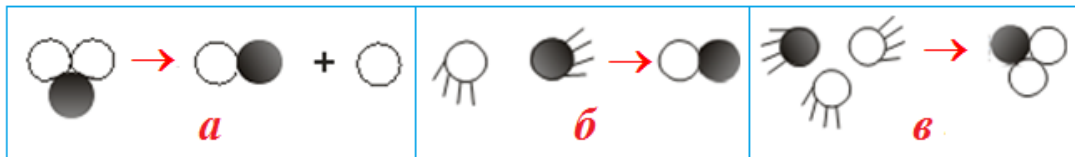


Рис.19. Моделі реакцій: а) мономолекулярні реакції; б) біомолекулярні реакції; в) тримолекулярні реакції

Другою задачею хімічної кінетики вважається *кількісний опис хімічної реакції* за допомогою кінетичного рівняння.

Кінетичне рівняння – це математичний вираз, який описує залежність швидкості реакції від концентрації вихідних речовин і дає можливість визначати змінення кількостей реагентів і продуктів реакції протягом її перебігу.

2. Швидкість хімічної реакції. Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації та температури.

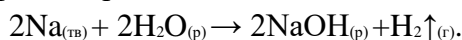
Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів перетворення частинок протягом певного часу. Але взаємодія між частинками може відбуватися тільки при їх безпосередньому контакті, який певним чином визначається особливостями реакційного середовища, або *реакційного простору*.

За ознакою фазового складу реакційного простору в хімічній кінетиці розрізняють:

- **гомогенні реакції**, які перебігають в одній фазі одночасно по всьому реакційному простору, причому, між окремими речовинами в реакційній системі відсутня межа поділу, наприклад, реакція в рідкому середовищі:



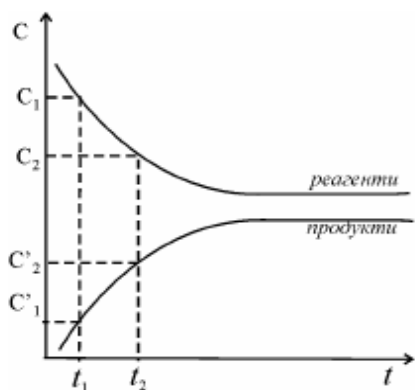
- **гетерогенні реакції**, в яких речовини в реакційній системі відокремлюються одна від одної поверхнею поділу фаз, наприклад:



Швидкість реакції v – це фізична величина, яка визначається кількістю речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного простору, тобто в одиниці об'єму для гомогенних реакцій чи на одиниці площі реакційної поверхні – для гетерогенних.

Швидкість гомогенної реакції дорівнює зміні концентрації вихідної сполуки чи продукту реакції протягом часу (рис.20). Виражають швидкість реакції в [моль/(л·с)].

Якщо швидкість реакції визначають за зміною концентрації вихідних реагентів, то $C_2 < C_1$ і співвідношення $\Delta C / \Delta t$ має знак «-», якщо за зміною продуктів реакції ($C_2 > C_1$), то співвідношення $\Delta C / \Delta t$ додатне.



$$v = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (\text{швидкість за вихідними речовинами}),$$

$$v = \frac{C'_2 - C'_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (\text{швидкість за продуктами реакції}).$$

Рис. 20. Зміна концентрації реагентів та продуктів реакції протягом ходу реакції
Головними чинниками, що впливають на швидкість реакції, є:

1) хімічна природа речовин, які реагують (наприклад, взаємодія Cu, Zn, Na з сульфатною кислотою за однакових умов відбувається з різною швидкістю);

2) умови перебігу реакції: концентрація речовин, температура, наявність каталізатора, для газів – тиск, для твердих речовин – ступінь подрібнення (площа поверхні поділу фаз).

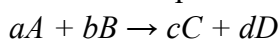
Вплив концентрації речовини на швидкість хімічних реакцій.

Швидкість елементарної хімічної реакції залежить від кількості зіткнень молекул чи йонів, які реагують. Кількість таких зіткнень, очевидно, пропорційна до концентрації речовин. Тому швидкість хімічних реакцій залежить від концентрації речовин.

Цю залежність виражає закон діючих мас К. Гульдберга і П. Вааге (1867):

швидкість елементарної хімічної реакції за заданої температури прямо пропорційна до добутку концентрацій речовин, що реагують, у степенях з показниками, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Розглянемо реакцію



закон діючих мас буде мати вигляд

$$v = k [A]^a [B]^b, \quad (1)$$

де $[A]$ і $[B]$ – молярні концентрації речовин A і B ; a , b – стехіометричні коефіцієнти біля речовини A , B ; k – константа швидкості цієї реакції.

Ця константа чисельно дорівнює швидкості реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють одиниці: $k = v$ за $[A] = 1$ моль/л, $[B] = 1$ моль/л.

Значення константи швидкості залежить від природи речовин, які реагують, температури, наявності каталізатора, а також площі поверхні поділу фаз для гетерогенних реакцій.

Закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим тільки для обмеженого кола реакцій з невеликими стехіометричними коефіцієнтами, сума яких не перевищує 3, а для складніших процесів розрахунки за рівнянням (1) дають значну похибку. Це пов'язано з тим, що для більшості взаємодій сумарне рівняння реакції не відображає дійсного механізму процесу з безліччю проміжних стадій. Тому показники ступенів у рівнянні (1) не завжди повинні збігатися з стехіометричними коефіцієнтами. Насправді показники ступенів мають формальний характер і визначаються експериментально, а кінетичне рівняння відповідно до закону діючих мас набуває точнішого математичного вигляду:

$$v = k [A]^{n_A} [B]^{n_B}, \quad (2)$$

де n_A і n_B – порядки реакції за відповідними реагентами, вони визначаються на практиці для кожної окремої реакції, а їх сума $n_A + n_B = n$ – це загальний порядок реакції, який і характеризує механізм процесу.

Порядок реакції за реагентом – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, до якого необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

Поняття *порядок реакції* було введено в сучасне формулювання закону діючих мас: *швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у степенях, що дорівнюють порядкам реакцій за відповідними реагентами.*

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові. Залежно від порядку реакції розглядають такі типи реакцій:

1. **Реакції нульового порядку**, що проходять з постійною швидкістю протягом часу ($\vartheta = \text{const}$), яка не залежить від концентрацій реагуючих речовин. Нульовий порядок характерний для гетерогенних реакцій, для яких швидкість дифузії реагентів до поверхні поділу фаз менша, ніж швидкість їх безпосереднього хімічного перетворення. Наприклад, гідрування етилену на платиновому каталізаторі

При цьому швидкість реакції не залежить від концентрації C_2H_4 і H_2 , а визначається лише зовнішніми умовами і поверхнею каталізатору. Тому кінетичне рівняння для цієї реакції має вигляд:

$$\vartheta = k \cdot C_{C_2H_4}^0 \cdot C_{H_2}^0$$

2. **Реакції першого порядку** залежать від концентрації тільки одного реагенту, тому описується кінетичним рівнянням

$$\vartheta = k \cdot C.$$

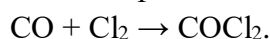
До таких реакцій належить дисоціація і розклад молекул: $H_2 \rightarrow 2H$; $2N_2O_5(r) \rightarrow 4NO_{2(r)} + O_2$.

3. **Реакції другого порядку.** Швидкість реакції другого порядку для умовних реагентів А і В підкоряється кінетичному рівнянню

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

Другий порядок мають, наприклад, такі реакції: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$; $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$.

4. **Реакції дробового порядку** зустрічаються надзвичайно рідко. До них належить, наприклад, газофазний синтез фосгену з карбон (II) оксиду і хлору:



Вираз для швидкості цієї реакції визначений експериментально і має вигляд:

$$\vartheta = k [CO] \cdot [Cl_2]^{3/2}.$$

Загальною умовою елементарного акту хімічної взаємодії є зіткнення частинок. Однак не кожне зіткнення реакційно здатних молекул завершується хімічною взаємодією між ними. Для того, щоб реакція дійсно відбулася, необхідна *геометрична відповідність між активними центрами частинок*, яка називається **стеричний фактор**. Для того, щоб взаємодія між реагентами розпочалася, необхідно відповідна просторова орієнтація частинок одна відносно одної.

Під час хімічної реакції руйнуються одні хімічні зв'язки та утворюються інші, а це завжди супроводжується перерозподілом електронної густини, внаслідок чого частина молекул – так звані **активні молекули** – завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією реакційної системи.

Активні молекули – це такі молекули, які внаслідок невпорядкованих зіткнень і перерозподілу енергії в системі набувають певного надлишку енергії та стають здатними до хімічної взаємодії.

Лише окремі зіткнення завершуються хімічною взаємодією, оскільки не всі частинки мають достатню енергію для подолання енергетичного бар'єру. Отже, не кожне зіткнення є *ефективним*.

Ефективні зіткнення – це такі, при яких енергія молекул є не тільки достатньою для розриву старих зв'язків у молекулах вихідних реагентів, але і перевищує енергію відштовхування (тобто енергетичний бар'єр) між електронними оболонками реагуючих частинок.

Під час ефективних зіткнень реакційна система проходить через проміжний стан, який називають **активованим комплексом** – *перехідний стан системи при хімічній реакції, коли старі зв'язки в молекулах вихідних реагентів ще не розірвані, але вже ослаблені, а нові намітилися, але ще не утворилися* (рис. 21).



Рис. 21. Схема перебігу реакції $AB + CD \rightarrow AC + BD$ через активований комплекс $ABCD^*$

Час існування активованого комплексу дуже невеликий (приблизно 10^{-13} с). При його руйнуванні утворюються або продукти реакції, або знов вихідні речовини.

Енергія переходу речовини в стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул реакційної системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції, називається **енергія активації**.

Під час хімічного процесу перехід системи від вихідних речовин з енергетичним станом $E_{\text{вих}}$ до продуктів реакції з енергетичним станом $E_{\text{прод}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який визначається енергією активації реакції $E_{\text{акт}}$. При цьому різниця енергій у вихідному і кінцевому станах дорівнює тепловому ефекту реакції:

$$\Delta H = E_{\text{прод}} - E_{\text{вих}}$$

Графічно хід реакції зображують за допомогою *енергетичної діаграми* (рис. 22).

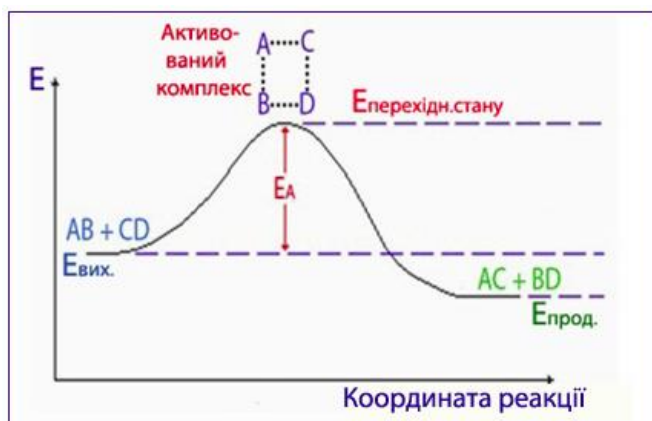


Рис.22. Енергетична діаграма умовної реакції $AB + CD \rightarrow AC + BD$, де E_A – енергія активація, $E_{\text{вих}}$ і $E_{\text{прод}}$ – середня енергія вихідних реагентів і продуктів реакції відповідно

Вплив температури на швидкість хімічної реакції.

Підвищення температури зумовлює зростання загальної енергії реакційної системи, а це, в свою чергу, сприяє підвищенню швидкості руху і збільшенню відносного вмісту активних молекул. Вплив температури на швидкість реакції оцінюється за допомогою емпірично встановленої закономірності, яка називається правило Вант-Гоффа: підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази:

$$g_2 = g_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (3)$$

де $(T_2 - T_1) = \Delta T$ – різниця температур між початковою T_1 і кінцевою T_2 , g_1 і g_2 – початкова і кінцева швидкість реакції, γ – температурний коефіцієнт швидкості, який показує, у скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на десять градусів. Значення температурного коефіцієнта для ендотермічних реакцій вище, ніж для екзотермічних. Для більшості реакцій γ змінюється у межах 2-4.

Рівняння (3) зручно використовувати лише для приблизних розрахунків, тому що воно є справедливим за умови помірних температур і невеликого їх інтервалу. Точніше вплив температури на швидкість реакції відображає рівняння Арреніуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}, \quad (4)$$

де k – константа швидкості реакції, k_0 – передекспоненційний множник Арреніуса, пропорційний кількості зіткнень між молекулами, E_A – енергія активації (для більшості хімічних реакцій $E_A = 40-400$ кДж/моль).

3. Каталіз.

Найбільш потужним засобом інтенсифікації хімічних процесів є застосування каталізаторів.

Каталізатор – це речовина, що збільшує швидкість реакції, кількісно і якісно при цьому не змінюючись. Явище змінювання швидкості реакції під впливом каталізатора називається **каталіз**.

Речовина, яка уповільнює швидкість хімічних процесів, а сама при цьому не змінюється, називається **інгібітор**.

Каталізаторам притаманні деякі специфічні особливості. Не піддаючись якісним і кількісним змінам внаслідок реакції, каталізатори зменшують енергію активації, але не

впливають при цьому на термодинамічні показники реакції (ΔH , ΔG , ΔS) і на константу хімічної рівноваги, рівною мірою збільшуючи швидкість як прямої, так і зворотної реакції.

Механізм дії каталізаторів дуже складний. Однак достовірно доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, направляючи його перебіг іншим шляхом, через інші проміжні стани. Активованій комплекс у присутності каталізатора має меншу енергію, ніж комплекс без каталізатора, тому енергія активації каталітичної реакції $E_{A,k}$ нижча за енергію активації некаталітичної реакції E_A , тобто молекулам реагентів для взаємодії необхідно подолати значно нижчий енергетичний бар'єр.

За своїм агрегатним станом каталізатори бувають твердими, рідкими і газоподібними, тому каталітичні процеси поділяються на гомогенні і гетерогенні.

При *гомогенному каталізі* всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу (газоподібну або рідку). Наприклад, реакція між умовними реагентами А і В, яка проходить через активований комплекс АВ* за схемою



за наявності каталізатора проходить через два (чи більше) проміжні стани:



При *гетерогенному каталізі* реагенти і каталізатори перебувають у різних фазах і відокремлюються один від одного межею поділу. Як правило, гетерогенними є тверді каталізатори, на поверхні яких реагують газоподібні речовини. Сумарна швидкість перетворення на гетерогенному каталізаторі залежить від площі його поверхні, тому звичайно використовують каталізатори з розвиненою поверхнею або наносять їх тонким шаром на пористий носій (активоване вугілля, силікагель тощо).

Важливою властивістю є **селективність каталізаторів** (вибірність) – здатність спрямовувати взаємодію одних і тих же самих речовин у різних напрямках для одержання бажаних продуктів.

Каталітична активність багатьох каталізаторів зростає при додаванні невеликих кількостей промоторів. **Промотор** – каталітично неактивна речовина, присутність якої посилює дію каталізаторів. Наприклад, швидкість окислення SO₂ на каталізаторі V₂O₅ зростає в сотні разів при додаванні промоторів – сульфатів лужних металів.

У той же час існують речовини, які *погіршують каталітичну активність каталізаторів* – каталітичні отрути. Так, для платинових каталізаторів сильними каталітичними отрутами є сполуки Сульфуру, Арсену, Меркурію.

Хімічна рівновага

1. Необоротні та оборотні хімічні реакції.
2. Константа хімічної рівноваги.
3. Вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу.

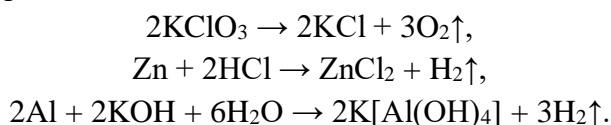
1. Необоротні та оборотні хімічні реакції.

Внаслідок хімічної взаємодії між реагентами (вихідними сполуками) утворюються нові речовини – продукти реакції. В одних випадках на цьому взаємодія, яка називається прямою реакцією, завершується, а в інших – починається нова взаємодія, вже між утвореними продуктами, тобто відбувається зворотна реакція. Залежно від таких особливостей хімічної взаємодії реакції поділяються на необоротні та оборотні.

Необоротні реакції – це такі хімічні реакції, які перебігають лише у прямому напрямі і тривають до повного витрачання реагентів.

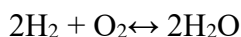
Для необоротних реакцій притаманні такі ознаки: а) виділення осаду чи газу; б) утворення малодисоційованих сполук – слабких електролітів: води, слабкої кислоти чи слабкої основи; с) виділення великої кількості теплоти (горіння, вибух).

Приклади необоротних реакцій:

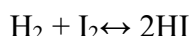


З точки зору термодинаміки, відповідно до рівняння Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) необоротні процеси супроводжуються зменшенням ентальпії ($\Delta H < 0$) і збільшенням ентропії ($\Delta S > 0$) – за таких умов енергія Гіббса завжди матиме від'ємне значення ($\Delta G < 0$), а це свідчить про можливість самочинного протікання необоротних реакцій.

Оборотні реакції – це такі хімічні реакції, які можуть відбуватися як у прямому, так і в зворотному напрямках. Наприклад, реакція



при температурі 800-1500°C перебігає в прямому напрямку, а при 3000-4000°C – у зворотному. А для реакції



при 300-400°C характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку одночасно.

Отже, головною відмінністю оборотних реакцій є можливість перебігу прямої (\rightarrow) і зворотної (\leftarrow) реакцій. У рівняннях оборотних реакцій замість знаку рівності (=) або стрілки (\rightarrow) використовують подвійну стрілку, напрямлену в протилежні боки (\leftrightarrow чи \rightleftharpoons).

Оборотні реакції найчастіше супроводжуються зменшенням ентальпії ($\Delta H < 0$) і ентропії ($\Delta S < 0$) системи, причому ΔG може мати від'ємне значення (якщо переважає ентальпійний фактор ΔH) або додатне (при високих температурах, коли переважає ентропійний фактор $T \cdot \Delta S$). Для таких процесів за певних умов можливий перебіг як прямої, так і зворотної реакцій.

За деякої температури ентальпійний (ΔH) і ентропійний ($T \cdot \Delta S$) фактори можуть зрівнятися, дві протилежних тенденції будуть зрівноважувати одна одну, тобто $\Delta H = T \cdot \Delta S$ і $\Delta G = 0$. Це є термодинамічною умовою хімічної рівноваги.

Хімічна рівновага – це такий стан системи, при якому концентрації всіх речовин залишаються незмінними, а швидкості прямої та зворотної реакцій є однаковими.

Хімічна рівновага має динамічний характер. Це означає, що незмінність концентрації кожної речовини, що входить до складу реакційної системи, забезпечується не припиненням взаємодії, а тим, що швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної. З цієї причини кількість будь-якої речовини, що витрачається внаслідок перебігу однієї реакції, компенсується за

рахунок утворення такої ж кількості цієї речовини у результаті реакції в протилежному напрямку (рис. 23).



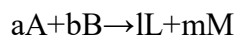
Рис.23. Протікання оборотних реакцій.

Подібний динамічний характер має хімічна рівновага і при фазових перетвореннях: випаровування \leftrightarrow конденсація; кристалізація речовини з розчину \leftrightarrow розчинення кристалів; сублимація парів з твердої фази \leftrightarrow кристалізація речовини з газоподібного стану, а також при хімічному процесі «димеризації молекул \leftrightarrow розпад димеру», як це спостерігають під час переходу $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$.

2. Константа хімічної рівноваги.

У стані хімічної рівноваги концентрації (або парціальні тиски газів у випадку газофазних взаємодій) вихідних речовин і продуктів реакції, називаються **рівноважними концентраціями** (або рівноважними парціальними тисками).

Для реакції загального вигляду



швидкості прямої (ϑ_1) і зворотної (ϑ_2) реакцій відповідно до закону діючих мас виражають наступними кінетичними рівняннями:

$$\vartheta_1 = k_1[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b, \quad \vartheta_2 = k_2[\text{L}]^l \cdot [\text{M}]^m, \quad (1)$$

де за допомогою квадратних дужок ($[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{L}]$, $[\text{M}]$) позначені рівноважні концентрації умовних речовин А, В, L і М, а буквами

a, b, l і m – коефіцієнти перед формулами відповідних речовин. У випадку більш точних розрахунках замість коефіцієнтів використовують величини експериментально визначених порядків реакції за відповідними реагентами.

Відповідно до визначення, в стані хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові ($\vartheta_1 = \vartheta_2$), тому можна прирівняти і праві частини кінетичних рівнянь:

$$k_1[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b = k_2[\text{L}]^l \cdot [\text{M}]^m. \quad (2)$$

Одержимо вираз

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{L}]^l [\text{M}]^m}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}. \quad (3)$$

За даної температури константи швидкості прямої k_1 і зворотної k_2 реакцій є величинами сталими, тому їх відношення k_1/k_2 теж стала величина, яку позначають великою літерою К і називають **константа рівноваги**:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{L}]^l [\text{M}]^m}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}. \quad (4)$$

Аналогічний вигляд матиме константа рівноваги і для газофазної реакції ($a\text{A}_{(г)} + b\text{B}_{(г)} \leftrightarrow l\text{L}_{(г)} + m\text{M}_{(г)}$), однак замість концентрації речовин використовують парціальні тиски газів (P'):

$$K_p = \frac{(\bar{P}'_L)^l (\bar{P}'_M)^m}{(\bar{P}'_A)^a (\bar{P}'_B)^b}. \quad (5)$$

Рівняння (4) і (5) є варіантами математичного виразу **закону діючих мас для стану рівноваги**, який формулюється так:

*за постійної температури відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам (або точніше, порядкам реакції за відповідними реагентами), являє собою сталу величину, яку називають **константа рівноваги**.*

Оскільки константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса рівнянням ізотерми Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (6)$$

то за відомим значенням ΔG можна розрахувати константу хімічної рівноваги:

$$K_p = \exp(\Delta G^0 / RT). \quad (7)$$

Як випливає з рівняння (6) константа рівноваги залежить від температури. Якщо в (6) підставити вираз енергії Гіббса ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$) і провести перетворення, то одержимо:

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p, \quad (8)$$

$$\ln K_p = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R, \quad (9)$$

$$\text{або } K_p = \exp(-\Delta H^0 / RT) \exp(S^0 / R). \quad (10)$$

Із зростанням абсолютного значення ΔH і зниженням температури чутливість константи рівноваги до змінювання температури підвищується.

3. Вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу.

Стан хімічної рівноваги за постійних умов може зберігатися будь-який час. Проте зі зміною умов стан рівноваги порушується.

*Процес зміни концентрацій речовин, викликаний порушенням стану рівноваги, називається **зміщення хімічної рівноваги, або зсув хімічної рівноваги**.*

Зміна зовнішніх чинників (температури, концентрації, тиску) може по-різному впливати на швидкість прямої та зворотної реакції. Внаслідок цього хімічна рівновага зміщується в той чи інший бік.

Характер зміщення рівноваги залежно від дії зовнішніх чинників визначає **принцип Ле-Шательє** (1882 р.): *якщо на систему, що перебуває в стані хімічної рівноваги, подіяти зовнішнім чинником, то рівновага зміщується у напрямі процесу, який послаблює цю дію.*

Вплив концентрації.

При збільшенні концентрації будь-якої з речовин, що належать до рівноважної системи, рівновага зміщується в напрямку витрати цієї речовини. При зменшенні концентрації якої-небудь з речовин рівновага зміщується в сторону утворення цієї речовини.

Вплив температури.

При підвищенні температури рівновага зміщується в сторону ендотермічної реакції, при зниженні – в сторону екзотермічної реакції.

Вплив тиску (при $t, V = \text{const}$).

Зміна тиску зміщує рівновагу системи, якщо хоч одна з реагуючих речовин знаходиться в газовій фазі і коли число моль газоподібних речовин в правій і лівій частині рівняння неоднакове. За таких умов підвищення тиску приводить до зміщення рівноваги в сторону реакції утворення меншого числа моль газоподібних речовин, а зниження тиску зміщує рівновагу в сторону утворення більшого числа моль газоподібних речовин.

Якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то зміна тиску не впливає на стан рівноваги.

Каталізатор, однаково прискорюючи і пряму і зворотну реакції, не зміщує рівновагу, але прискорює її встановлення.

Адсорбційні рівноваги.

1. Поверхнева енергія та поверхневий натяг;
2. Механізм процесів самочинного зменшення поверхневої енергії і формування поверхневого шару. Поверхнево-активні речовини;
3. Поверхнево активні речовини;
4. Адсорбція на різних межах розділу фаз.

1. Поверхнева енергія та поверхневий натяг.

Поверхневі явища – це сукупність явищ, що спостерігаються на межах розділу фаз. До них відносяться поверхневий натяг, адсорбція, змочування, адгезія та ін.

Всі поверхневі явища обумовлені силами міжмолекулярної взаємодії. Це пов'язано з тим, що стан і властивості молекул, розташованих поблизу геометричної поверхні розділу фаз, відрізняються від їх властивостей в об'ємі фази.

Причину виникнення поверхневого натягу наочно демонструє наступна схема дії міжмолекулярних сил усередині рідини і на її поверхні:

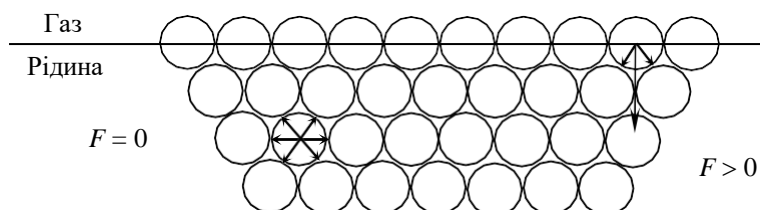


Рис.24. Модель геометричної поверхні розділу рідина—газ

Молекула, що знаходиться в об'ємі рідини, взаємодіє з усіма оточуючими її молекулами, розташованими на відстані 10^{-7} см, що називається *радіусом сфери дії* міжмолекулярних сил. Унаслідок симетричності розташування частинок, сили міжмолекулярної взаємодії усередині фази компенсуються, їх рівнодіюча F дорівнює нулю (рис. 24). Тому для переміщення молекул усередині рідини не потрібно здійснювати роботу проти міжмолекулярних сил.

Для молекул, що знаходяться поблизу поверхні розділу фаз, рівнодіюча міжмолекулярних сил не дорівнює нулю, рівнодіюча цих сил спрямована всередину рідини (рис. 1). Поверхневі молекули мають некомпенсовану енергію міжмолекулярної взаємодії, яка називається *надлишковою*. Така енергія може перетворюватися в роботу, тому вона є *вільною енергією*. А оскільки вона безпосередньо пов'язана з поверхнею поділу фаз, її називають *вільною поверхневою енергією*.

Розташовані на поверхні рідини молекули утворюють шар, який називається *поверхневим шаром*. Він виконує роль пружної плівки, що прагне скоротити поверхню рідини до мінімуму. Унаслідок цієї взаємодії молекул поверхневого шару виникає *сила*, прикладена до контуру, що обмежує поверхню розділу фаз, спрямована до неї по дотичній і обумовлює скорочення поверхні. Така сила, що діє на одиницю довжини контура поверхні, називається *силою поверхневого натягу* (σ).

З точки зору термодинаміки, робота в оборотному ізотермічному процесі, необхідна для створення одиниці поверхні, дорівнює питомій вільній енергії поверхні. Виходячи із другого закону термодинаміки величину енергії Гіббса можна розрахувати за формулою:

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta s \text{ або } \sigma = \frac{\Delta G}{\Delta s}. \quad (1)$$

Поверхневий натяг виражають у мДж/м² або у мН/м. Для води $\sigma_{25^\circ} = 72$ мДж/м². Неполарні вуглеводні мають слабку між полярну взаємодію, тому значення поверхневого натягу для них нижче (н-гексан 22,7 мДж/м²). Для рідкої ртуті навпаки – величина σ є набагато вища 470 мДж/м².

Величина поверхневого натягу може слугувати мірою інтенсивності сил взаємодії між молекулами речовини.

Величина поверхневого натягу залежить від:

- **температури** (поверхневий натяг багатьох рідин практично лінійно зменшується з підвищенням температури);
З підвищенням температури міжмолекулярні зв'язки слабшають і поверхневий натяг зменшується аж до нуля за критичної температури (рис. 21).

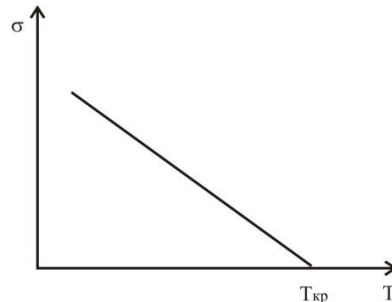


Рис 25. Залежність поверхневого натягу від температури.

При критичній температурі (*критична температура* $T_{кр}$ – це температура, вище якої речовина не може знаходитися в рідкому стані) зникає межа розділу між рідиною та газом і поверхневий натяг стає рівним нулю.

- **полярності молекули та здатності утворювати водневі зв'язки** (величина поверхневого натягу тим більша, чим більша полярність молекули рідини);
- **природи речовини** (кожна чиста речовина при сталій температурі має коефіцієнт поверхневого натягу, величина якого залежить від природи речовини).

2. Механізм процесів самочинного зменшення поверхневої енергії і формування поверхневого шару. Поверхнево-активні речовини.

Через некомпенсованість молекулярних сил на межі поділу фаз йдуть процеси, які зумовлюють довільне зменшення поверхневої енергії (без зовнішніх зусиль). Можливість проходження довільного процесу визначають за зміною вільної поверхневої енергії ΔG_s (енергії Гіббса).

$$\Delta G_s = \sigma S, \quad \text{або} \quad \Delta G_s \leq \sigma \Delta S + \Delta \sigma S \quad (2)$$

де σ , $\Delta \sigma$ – поверхневий натяг та його зміна; S , ΔS – поверхня поділу фаз та її зміна; \leq – належить до довільних оборотних процесів; $=$ – до оборотних рівноважних процесів.

Будь-яка система, вільна поверхнева енергія якої є більшою за мінімальне значення, перебуває у нерівноваженому, термодинамічно, нестійкому стані. У таких системах проявляється прагнення до зменшення запасу поверхневої енергії, яке здійснюється, як самовільний процес. Мінімум вільної поверхневої енергії може бути досягнуто при таких самовільних процесах:

1) **зменшення поверхні поділу фаз (ΔS)**: утворення сферичної і гладкої рідкої поверхні, укрупнення частинок дисперсної фази – агрегація, коагуляція;

2) **зменшення поверхневого натягу (ΔG)**: фізико-хімічні явища (адсорбція – концентрація речовини на поверхні поділу фаз); електричні явища; теплові явища.

3. Поверхнево-активні речовини.

Поверхневий натяг води можна зменшити, розчиняючи у воді певні речовини, які називаються поверхнево-активними речовинами (одноосновні жирні кислоти, одноатомні спирти, альдегіди, кетони тощо). **Поверхнево-активні речовини (ПАР)** – це органічні речовини, молекули яких одночасно містять і полярні групи (функціональна група) і неполярний вуглеводневий ланцюг (рис. 26).

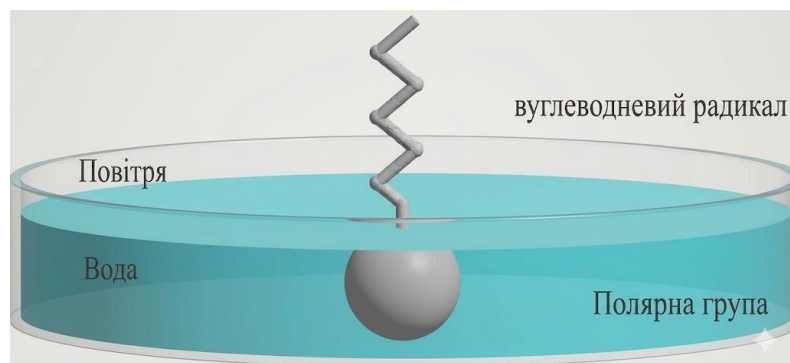


Рис. 26. Будова молекули ПАР.

Характерною особливістю ПАР є *дифільність* молекули. Дифільність – це наявність у одній молекулі полярної групи і неполярного вуглеводневого або ароматичного радикалів. Полярна група, що має значний дипольний момент, добре гідратується, обумовлюючи *спорідненість ПАР до води*. Гідрофобний радикал є причиною низької розчинності ПАР у воді. Будову дифільної молекули ПАР ми надалі зображатимемо символом –о. Кружок відповідає полярній групі, а риска – вуглеводневий радикал.

Полярна складова має досить потужне молекулярне силове поле. В той час як у неполярній складовій це поле досить слабе. Тому, переходячи у водний розчин, ПАР намагаються вийти на поверхню поділу фаз, де вони збираються у більшій кількості, ніж в середині розчину. Концентруючись на поверхні поділу фаз молекули розташовуються відносно своєї природи: полярна група занурюється у полярну рідку фазу – воду (у якій велика інтенсивність дії молекулярного тяжіння), а неполярна – у неполярну фазу – повітря (у газоподібній фазі інтенсивність дії міжмолекулярних сил незначна, тому газ або пару вважають умовно неполярною фазою).

Чим довший вуглеводневий ланцюг, тим сильніше виражені гідрофобні властивості молекул, тим слабшою є їх взаємодія з водою і тим більша кількість цих молекул накопичується у поверхневому шарі розчину. Поверхневий шар розчину ПАР у воді, який має підвищену концентрацію називається *адсорбційним шаром* (або адсорбційною плівкою).

У ненасиченому адсорбційному шарі міститься незначна кількість ПАР, тому вуглеводневі радикали нахилені до поверхні рідини (рис. 27. а, б). У насиченому адсорбційному шарі міститься значна кількість ПАР, які щільно прилягають одна до одної, тому їх вуглеводневі радикали розміщені перпендикулярно до поверхні рідини (рис. 27. в). В останньому випадку на поверхні розчину утворюється *мономолекулярний шар*, що складається з правильно орієнтованих молекул ПАР.

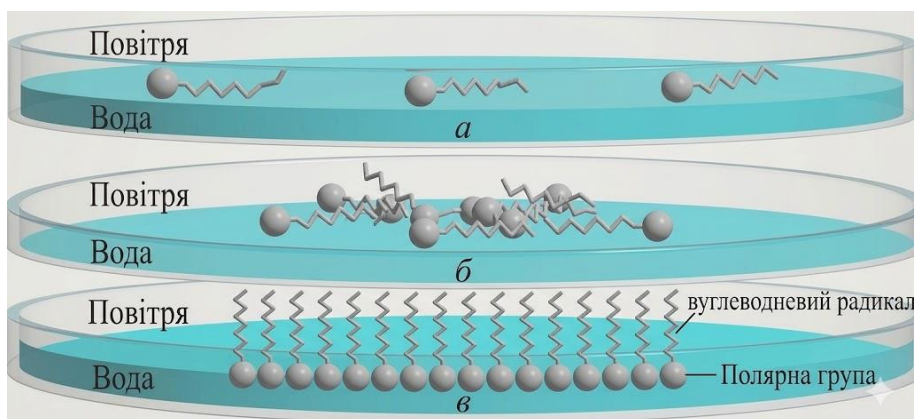


Рис.27. Розташування молекул ПАР в адсорбційному шарі: а) у ненасиченому шарі; б) у напівнасиченому шарі; в) у насиченому шарі.

Оскільки поверхневий натяг ПАР значно менший, ніж поверхневий натяг води, то поверхневий натяг рідини буде зменшуватись.

На противагу ПАР існують **поверхнево-інертивні речовини**⁸ (ППР) – це електроліти, які дещо підвищують поверхневий натяг води і адсорбуються на поверхні поділу фаз негативно. Оскільки поверхневий натяг неорганічних солей значно більший, ніж поверхневий натяг води, то в розчині солі йони притягують до себе молекули води з більшою силою, ніж молекули води притягуються між собою. Тобто, поверхневі молекули води втягуються всередину рідини з більшою силою в розчині солі, ніж у чистій воді.

4. Адсорбція на різних межах розділу фаз.

Сорбція (від лат. sorbeo – поглинаю, втягую) – це будь-який процес поглинання однієї речовини (сорбтиву) іншою речовиною (сорбентом), незалежно від механізму поглинання.

Види сорбції (за механізмом)

1. **Адсорбція** (від лат. ad – на, при і лат. sorbeo – поглинаю) – вибіркоче поглинання речовини з газового чи рідкого середовища поверхневим шаром твердого тіла (адсорбенту). Адсорбція – це зміна концентрації речовини на межі поділу фаз, тобто процес сорбції який відбувається тільки на поверхні. Адсорбція відбувається на будь-яких міжфазних поверхнях і адсорбуватися можуть будь-які речовини. У процесі адсорбції беруть участь 2 компоненти: 1) **адсорбент** – тверде тіло, на поверхні якого відбувається адсорбція; 2) **адсорбат** – речовина, що адсорбується. *Наприклад*, поглинання рідини активованим вугіллям.

2. **Абсорбція** – це процес сорбції, який відбувається у всьому об'ємі сорбенту. *Наприклад*, розчинення газів у рідинах, поглинання водню платиною.

3. **Хемосорбція**⁶ – поглинання однієї речовини іншою, що супроводжується хімічними реакціями. *Наприклад*, поглинання аміаку чи хлороводню водою; поглинання вуглекислого газу вапном.

Хоча сорбційні процеси різні за механізмом, але будь-який сорбційний процес починається саме з адсорбції на межі поділу фаз.

Види адсорбції

- 1) фізична (молекулярна) адсорбція;
- 2) хімічна адсорбція.

Їх порівняльна характеристика подана у таблиці 8.

Таблиця 8

Порівняльна характеристика видів адсорбції

Ознаки	Фізична	Хімічна
1. Чим зумовлена	Дією силових полів поверхневих молекул адсорбенту.	Хімічними реакціями між поверхневими молекулами адсорбенту і адсорбату.
2. Результат	Молекули адсорбату не втрачають своєї індивідуальності.	Окремі молекули втрачають свою індивідуальність на поверхні утворюють хімічні сполуки.
3. За оборотністю	Завжди оборотна.	Практично необоротна.
4. При збільшенні T	Зменшується.	Збільшується.
5. Тепловий ефект	Близький до значень теплоти випаровування (10-80 кДж/моль).	Близький до енергії утворення хімічних сполук (40-120 кДж/моль).

Адсорбція на межі розчин-газ

Виходячи із законів термодинаміки американський вчений **Дж. У.Гіббс** (1878р.) з'ясував, що розподіл розчиненої речовини у розчині відбувається так, що при цьому досягається максимальне зменшення поверхневого натягу. Він вивів рівняння (10.1), яке описує процес адсорбції на межі розділення фаз розчин – газ без урахування механізму процесу. **Рівняння**

Гіббса виражає залежність між адсорбцією (Γ) і зміною поверхневого натягу розчину з концентрацією ($\frac{d\sigma}{dC}$).

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3)$$

Γ – величина адсорбції розчиненої речовини, моль/м², називається **Гіббсова адсорбція** (надлишок розчиненої речовини у молях, що концентрується на межі поділу фаз на площі 1 м²);

C – концентрація розчину, моль/м³;

R – газова стала; T – абсолютна температура, °К;

$\frac{d\sigma}{dC}$

$= g$ – **поверхнева активність** – зміна поверхневого натягу у зв'язку з концентрацією; характеризує адсорбційну здатність речовини (Дж·м/моль або Н·м²/моль). **Поверхнева активність** (g) характеризує здатність розчиненої речовини змінювати поверхневий натяг.

Залежно від знаку поверхневої активності розчинені речовини поділяють на: поверхнево активні речовини (**ПАР**); поверхнево інактивні речовини (**ПІР**); 3) поверхнево неактивні речовини (індиферентні) (**ПІНР**).

Рівняння Гіббса математично обґрунтовує правило: речовина, що зменшує поверхневий натяг, концентрується в поверхневому шарі, і навпаки.

Правило Дюкло-Траубе

Дюкло і **Траубе** експериментально встановили закономірність зміни властивостей ПАР від кількості метиленових груп (CH₂). В науковій літературі ця закономірність одержала назву **правило Дюкло-Траубе**: поверхнева активність у гомологічному ряду жирних кислот, спиртів, амінів та інших речовин на межі водний розчин – повітря зростає в 3,2 рази зі збільшенням вуглеводневого ланцюга на кожену групу CH₂:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \text{const} = 3,2$$

де g – поверхнева активність;

n – кількість груп CH₂ у вуглеводневому радикалі.

Залежність адсорбції від молярної концентрації розчину (C) виражається також **рівнянням Ленгмюра**:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1+bC}, \quad (4)$$

де Γ_{∞} і b – константи: Γ_{∞} – стала для всього даного гомологічного ряду, що відповідає повному заповненню поверхні молекулами ПАР, коли товщина шару дорівнює одній молекулі (мономолекулярний шар), b – стала тільки для даної речовини і змінюється, збільшуючись при переході до кожного вищого гомологу.

Залежність адсорбції (Γ) від концентрації (C) $\Gamma = f(C)$ при постійній температурі називається **ізотермою адсорбції**. Ізотерма адсорбції Ленгмюра (рис. 28) показує, що невелике підвищення концентрації адсорбтиву на початкових стадіях супроводжується сильним збільшенням адсорбції, а подальше підвищення концентрації адсорбтиву призводить до сповільнення адсорбції і навіть припинення при досягненні граничного значення (Γ_{∞}), після чого подальше збільшення концентрації не змінює величину адсорбції (адсорбція не залежить від концентрації).

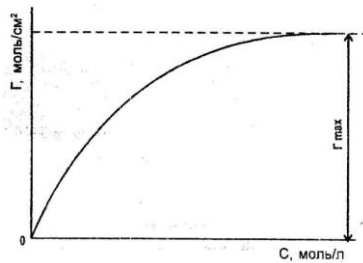


Рис. 28. Залежність адсорбції від концентрації.

Залежність поверхневого натягу від концентрації для різних категорій речовин ілюструється ізотермами поверхневого натягу $\sigma = f(C)$, при $T = \text{const}$ (рис. 29). Величина σ_p – поверхневий натяг чистого розчинника.

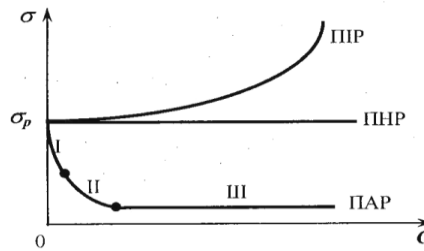


Рис. 29. Ізотерми поверхневого натягу

Хід кривої ППР можна пояснити тим, що речовини, які мають добру розчинність і високі значення поверхневого натягу добре поглинаються розчинами. Для ізотерми ПНР характерна лінійна залежність поверхневого натягу від концентрації. Прямая паралельна осі абсцис. Найбільший інтерес у практичній діяльності мають ПАР. Крива для ПАР поділяється на 3 ділянки:

I. **Різде зниження поверхневого натягу.** Ділянка відповідає незначним концентраціям ПАР, поверхня розчину практично вільна. Всі молекули ПАР переходять у поверхневий шар.

II. **Повільне зниження поверхневого натягу.** Це ділянка середнього діапазону концентрацій, яка характеризується не повним заповненням поверхневого шару молекулами ПАР.

III. **Стабільні значення поверхневого натягу з ростом концентрації.** Ділянка характерна для високих значень концентрації і відповідає стану повного заповнення поверхневого шару, молекулами ПАР. При цьому утворюється мономолекулярний шар і подальша адсорбція не спостерігається.

На основі ізотерм поверхневого натягу можна побудувати ізотерми адсорбції.

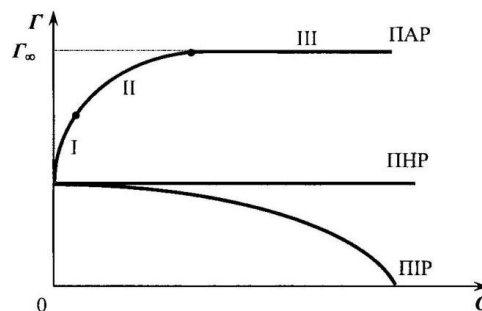


Рис. 30. Ізотерми адсорбції.

Адсорбція на поверхні твердих тіл

Тверді тіла мають певний запас поверхневої енергії і прагнуть його знизити. Це може відбутись внаслідок адсорбції речовин, які знижують поверхневий натяг твердого тіла.

Вперше адсорбцію на твердих адсорбентах спостерігав і описав хімік **Т.Ловіц** (вкінці XVIIст.). Він встановив, що адсорбція на поверхні твердих тіл є складнішою, ніж на рідкій поверхні, через неоднорідність зовнішньої та внутрішньої поверхні твердих адсорбентів. Адсорбція відбувається на певних ділянках адсорбенту – виступах, вузлах кристалічних решіток,

які мають вільну надлишкову поверхневу енергію, більшу порівняно з площею поверхні. Процес адсорбції відбувається довільно до стану системи, при якому встановлюється динамічна рівновага. Зворотним до процесу адсорбції є процес **десорбції**⁹ – відокремлення адсорбованих молекул з поверхні адсорбенту.

Якщо розглядати явище адсорбції в часі, то швидкість прямого процесу адсорбції, тобто осідання молекул на поверхню адсорбенту, більша за швидкість зворотного процесу десорбції. У міру протікання процесу швидкість адсорбції зменшується, а швидкість десорбції збільшується, доки не встановиться динамічна рівновага – **адсорбційна рівновага**: $v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}$.

Адсорбційна рівновага залежить від умов процесу, а саме від температури та концентрації адсорбтиву. Як і всі оборотні процеси адсорбція підпорядковується **принципу Ле Шательє** (1884р.). Оскільки адсорбція – екзотермічний процес, то при підвищенні температури адсорбційна рівновага зміщується у бік десорбції – ендотермічного процесу.

Величину адсорбції (Γ) визначають за співвідношенням кількості молекул адсорбату (n) до одиниці площі адсорбенту (S):

$$\Gamma = n / S \text{ [моль/м}^2\text{]}. \quad (5)$$

Вимірювання поверхні адсорбенту легко здійснити коли поверхня гладка (як у слюди). Проте, більшість адсорбентів має складну зовнішню та внутрішню поверхню, укладену в їх порах. У таких випадках, адсорбцію розраховують на одиницю маси (m адсорбенту = 1г), припускаючи, що маса адсорбенту прямо пропорційна його сумарній поверхні:

$$\Gamma = n / m \text{ [моль/г, моль/кг]}. \quad (6)$$

Адсорбція газів і рідин на поверхні твердих тіл також проходить зі зменшенням вільної поверхневої енергії. Оскільки поверхневий натяг твердих тіл виміряти важко, то адсорбцію визначають за кількістю адсорбованої речовини: **чим більша поверхня адсорбенту, тим більша адсорбція**. Тому для збільшення адсорбційних процесів важливо створити високо пористі сорбенти з розвинутою внутрішньою поверхнею. Її характеризують питомою поверхнею, тобто поверхнею, що припадає на 1г сорбенту.

У пористих адсорбентів питома поверхня зростає внаслідок збільшення дисперсності та за рахунок площі пор. **Наприклад**, дві речовини з однаковим розміром частинок: 1) **активоване вугілля** – пориста речовина ($S_{\text{пит}} = 5 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$), 2) **цукрова пудра** – непориста речовина ($S_{\text{пит}} = 5 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$). Тобто, в активованого вугілля питома поверхня більша у 1000 разів. Питома поверхня однієї таблетки активованого вугілля (0,25 г) становить 125 м².

Важливими пористими сорбентами є активоване вугілля та силікагель. **Активоване вугілля** має досить велику питому поверхню – 1000м³/г, завдяки своєму колоїдному ступеню дисперсності. Воно пронизане мікроскопічними та ультрамікроскопічними ходами і порами. Активоване вугілля має широке використання у різних виробництвах. **Наприклад**, при виробництві цукру для освітлення цукрового сиропу, який містить речовини бурого кольору. Вугілля адсорбує ці пігменти і цукор набуває білого кольору.

Активоване вугілля – це **гідрофобний адсорбент**, який легко поглинає вуглеводні і погано поглинає водяну пару. Для поглинання водяної пари застосовують **гідрофільний адсорбент** – **силікагель** (аерогель безводної силікатної кислоти). У промисловості виготовляють різні марки силікагелю з різним розміром пор. В якості адсорбентів також використовують порошок каоліну, глинозему, колоїдний гідроксид заліза, інулін тощо.

Головні поняття колоїдної хімії

1. Колоїдні системи та предмет колоїдної хімії.
2. Ознаки об'єктів колоїдної хімії.
3. Класифікація дисперсних систем.
4. Історичний огляд та значення сучасної колоїдної хімії.

1. Колоїдні системи та предмет колоїдної хімії

Колоїдна хімія – це наука, яка вивчає поверхневі явища та дисперсні системи.

Колоїдна хімія – одна з небагатьох наук назва якої не відповідає змісту (грецьке *kola* – клей). Вона отримала цю назву, перш ніж сформувалась в окрему науку. В деяких країнах вона перейменована в «Поверхневі явища», «Поверхневі явища і колоїди» тощо.

Дисперсною називають дво- або багатофазна, тобто гетерогенна система, в якій одна із фаз є у вигляді маленьких частинок, розміри яких більші за молекулярні.

До поверхневих явищ відносять процеси, які відбуваються на межі розділу фаз, в між фазовому поверхневому шарі і виникають внаслідок взаємодії спряжених фаз. Будь-яке тіло обмежене поверхнею і тому об'єктами колоїдної хімії можуть бути тіла будь-якого розміру, але встановлено, що поверхневі явища проявляються найсильніше в тілах, які мають розвинуту поверхню, яка і надає їм нові важливі властивості. Зокрема, до таких тіл відносять поверхневі шари, плівки, нитки, капіляри, дрібні частинки.

Сукупність таких тіл з середовищем, в яке вони поміщені, утворює дисперсну систему. Дисперсні системи є достатньо типовими і одночасно дуже складними об'єктами колоїдної хімії, оскільки саме в них проявляється вся багатоманітність поверхневих явищ. Саме такими системами є більшість реальних тіл, які нас оточують. З огляду на це колоїдну хімію можна назвати фізикою і хімією реальних тіл.

Ґрунти, тіла рослинного та тваринного світу, хмари і тумани, будівельні матеріали, метали, полімери, папір, шкіра, продукти харчування.

2. Ознаки об'єктів колоїдної хімії

Для об'єктів колоїдної хімії характерні дві спільні ознаки: дисперсність та гетерогенність.

- **Дисперсність** (подрібненість) – визначають розмірами тіл за трьома вимірами.

Дисперсні частки можуть мати різну форму: сферичну, циліндричну, прямокутну, а найчастіше неправильну. Для наочності покажемо утворення дисперсій зі зменшенням розмірів куба за трьома його осями.

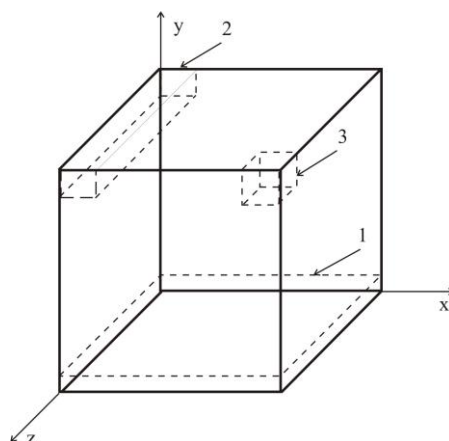


Рис. 31. Схема утворення дисперсій зі зменшенням розмірів куба за трьома його осями.

У випадку значного зменшення розмірів куба в одному вимірі, наприклад по осі *y* утворюється плівка чи поверхневий шар, під час зменшення розмірів куба у двох вимірах (за осями *x* і *y*) утворюються нитки або капіляри, а зменшення розмірів куба за всіма трьома осями призводить до утворення дрібних частинок.

Подрібнення визначають розміром тіла за тою віссю, яка є найменшою, тобто найменшим розміром a . Це перша характеристика подрібненості. Другою характеристикою є величина, обернена до a – дисперсність $D = 1/a$. Широко використовують і третю характеристику подрібненості – питому поверхню $S_{\text{пит}}$, яку визначають як співвідношення міжфазної поверхні до об'єму тіла

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{V} \quad (1)$$

або як площу поверхні, що припадає на одиницю маси тіла

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{m}. \quad (2)$$

Питома площа поверхні у деяких випадках може сягати 10^5 м²/кг.

До колоїдних систем відносять системи, у яких значення a лежить в межах від одного до 100 нм. Їх називають власне колоїдами.

Говорячи про розмір колоїдних систем, треба враховувати дві важливі обставини:

1. Колоїдні частинки є неправильної форми. Але дуже часто такі частинки прирівнюють до сферичних і діаметр такої умовної кулькоподібної частинки називають еквівалентним.
2. Частинки в колоїдних системах рідко бувають однакового розміру. Системи з частинками однакового розміру називають монодисперсними, а які складаються із частинок різного розміру – полідисперсними.

За питоною поверхнею колоїдні системи займають особливе місце серед дисперсних систем. Залежність питомої поверхні від розміру частинок представлена на рис. 32.

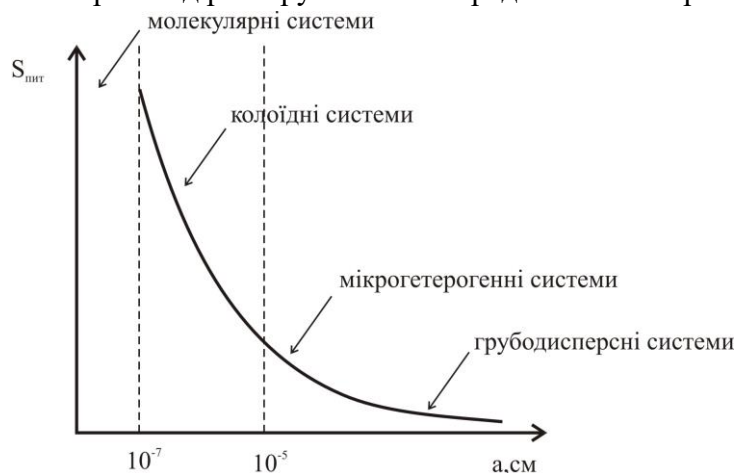


Рис. 32. Залежність питомої поверхні від розміру частинок.

• **Гетерогенність** (багатофазність) – це якісна ознака, яка вказує на наявність між фазовою поверхні і поверхневого шару. Основна особливість колоїдного стану полягає в тому, що основна частина усієї маси і вільної енергії зосереджена в між фазних поверхневих шарах. Молекули, які розташовані в поверхневому шарі на межі розділу фаз, не тільки відрізняються від тих, що знаходяться в об'ємі, але й відрізняються між собою.

Поверхня реальної частинки твердого тіла складається із виступів, впадин і ділянок різної кривизни, тому і локальні значення поверхневої енергії різні. Саме тому дві однакові системи, одного і того ж складу, з однаковим значенням питомої поверхні можуть являтися енергетично нерівноцінними. Тому кожна колоїдна система є індивідуальною.

Типові високодисперсні системи є термодинамічно нестійкими завдяки надлишку вільної енергії. Для них характерні самочинні процеси диспергування, які зменшують даний надлишок енергії. При цьому система залишається незмінною за хімічним складом, а змінними є енергетичні характеристики. Таку властивість називають лабільністю.

3. Класифікація дисперсних систем

1. За дисперсністю

- грубодисперсні $d > 10^{-3}$ см ;
- системи з проміжною дисперсністю $10^{-5} < d < 10^{-3}$ см;
- високодисперсні (колоїдні) $10^{-7} < d < 10^{-5}$ см.

2. За агрегатним станом

Дисперсні системи у найпростішому випадку складаються із двох фаз, кожна з яких має свою назву. Фаза, яка є неперервною, називається дисперсійним середовищем, а інша дискретна фаза, яка розподілена у першій фазі, називається дисперсною фазою. Поєднання трьох агрегатних станів для двох фаз дає можливість виділити дев'ять типів дисперсних систем (табл. 9).

Таблиця 9

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом фаз

Дисперсійне середовище	Дисперсійна фаза	Умовне позначення	Назва системи і типові приклади
Тверде	Тверда	Т/Т	Тверді гетерогенні системи: мінерали, сплави, бетон, композиційні матеріали
	Рідка	Ж/Т	Капілярні системи: рідини в пористих тілах, ґрунти, клітини живих організмів
	Газоподібна	Г/Т	Пористі тіла: адсорбенти, пінопласти, каталізатори в газах
Рідке	Тверда	Т/Ж	Суспензії та золі: промислові суспензії, пасти, мул
	Рідка	Ж/Ж	Емульсії: природна нафта, креми, молоко, мастила
	Газоподібна	Г/Ж	Газові емульсії, піни: флотаційні, протипожежні, мильні піни
Газоподібне	Тверда	Т/Г	Аерозолі: дим, пил
	Рідка	Ж/Г	Аерозолі: тумани, хмари
	Газоподібна	Г/Г	Дисперсні системи не утворюються внаслідок необмеженої взаємної розчинності газів. Можливі флуктуації густини газів, які призводять до неоднорідності систем (атмосфера Землі)

Всі системи в колоїдному стані називають золями. Тому системи, типу Р/Г і Т/Г – називаються аерозолі. Системи з рідким дисперсним середовищем називають ліозолі (від грецького ліос – рідина).

Мікрогетеро системи з твердою дисперсною фазою і рідким дисперсним середовищем називають суспензіями.

3. За між фазною взаємодією.

За цим принципом класифікують лише системи із рідким дисперсійним середовищем.

В основу цієї класифікації покладено взаємодію дисперсної фази із рідиною.

- Ліюфільні (лію – розчиняю, філею – люблю). Характерна сильна міжмолекулярна взаємодія рідини і дисперсної фази. Ліюфільні системи термодинамічно стійкі і для них характерне самочинне диспергування.

- Ліюфобні (лію – розчиняю, фобос – боюсь). Для цих систем притаманна слабка міжмолекулярна дія. У цих системах не відбувається самочинне диспергування.

Між цими граничними системами існує широкий клас дисперсних систем з проміжним характером взаємодії фаз, для яких характерна ліюфільно-ліюфобна мозаїчність поверхні.

4. За характером зв'язаності структурних елементів дисперсні системи поділяють на вільнодисперсні та зв'язанодисперсні. Для вільнодисперсних систем характерна рухливість структурних елементів або фаз. До зв'язанодисперсних відносять системи, в яких дисперсійне середовище є твердим.

Усі дисперсні системи характеризують певною дисперсністю – величиною оберненою до характерного розміру структурних елементів. Очевидно, що класифікація вільно- та зв'язанодисперсних систем за дисперсністю відрізняються між собою. Вільнодисперсні системи поділяють на ультрамікрогетерогенні, розмір частинок яких лежить у межах від 1 до 100 нм, мікрогетерогенні з розміром частинок від 0,1 до 10 мкм і грубодисперсні з частинками, розмір яких більший 10 мкм. Зв'язанодисперсні системи, точніше капілярні системи та пористі тіла, класифікують за розмірами пор: мікропористі – з розміром пор до 2 нм, проміжної пористості – від 2 до 200 нм і макропористі – більше 200 нм. Тверді гетерогенні системи доцільніше класифікувати за принципом вільнодисперсних систем, оскільки, тверді тіла, як правило, складаються з колоїдних частинок, які зрослися між собою.

Дисперсні системи з однаковими за розмірами структурними елементами називають монодисперсними, а з різними розмірами – полідисперсними. Реальні дисперсні системи, зазвичай, полідисперсні.

4. Історичний огляд і значення сучасної колоїдної хімії

Основоположником колоїдної хімії вважають англійського вченого Томаса Грема, який у 1861 році почав систематичне вивчення колоїдних систем. Але багато ідей, які потім стали основами колоїдної хімії були викладені дещо раніше. До них відносять роботи М.В.Ломоносова із вивчення процесів кристалізації і отримання кольорових стекол із застосуванням дисперсій металів (1745 – 1755). В 1777 році Шееле і Фонтана незалежно один від одного відкрили явище адсорбції газів вугіллям. Ловіц (1785) виявив явище адсорбції із розчинів. Лаплас в 1806 році отримав перші співвідношення для капілярного тиску.

В 30-х роках 19 ст. Берцеліус виявив особливі властивості колоїдних розчинів опалесценцію та нестійкість.

Незалежно від Грема в 1869 році російські хіміки Борщов і Менделєєв припустили про можливість кристалічної будови дисперсних систем. Менделєєв займався експериментальним дослідженням колоїдних систем і показав, що всі речовини можуть бути отримані в колоїдному стані.

Одночасно з народженням хімії дисперсних систем з'являються і теоретичні основи хімії поверхневих явищ. Вони були закладені в працях Гіббса. Таким чином, в 18-19 ст. зароджувались абсолютно різні, незалежні джерела основних розділів колоїдної хімії. До середини 20 ст. злиття цих джерел на основі фундаментальних узагальнень утворило нову галузь знань – колоїдну хімію.

Оскільки колоїдна хімія – це хімія реальних систем, то можна уявити яку величезну роль відіграє сучасна колоїдна хімія у житті людства.

У народному господарстві немає жодної галузі промисловості, яка б тою чи іншою мірою не була пов'язана з колоїдними системами чи процесами, зокрема:

- металургія – отримання металів і сплавів з оптимальною мікро і ультрамікро структурою;
- керамічні технології – керамічна шихта – це концентрована суспензія, і якість керамічної шихти визначається колоїдно-хімічними властивостями, а не хімічними;
- виробництво будівельних матеріалів – створення матеріалів із заданими властивостями (підвищена міцність, термічна стійкість та ін.);
- виробництво лакофарбових матеріалів створення більш однорідних та стійких матеріалів (за рахунок подрібнення і використання стабілізаторів);
- фармацевтична промисловість створення емульсій, кремів, мазей.

Отримання та очищення колоїдних систем.

1. Будова дисперсних частинок.
2. Методи добування колоїдних систем.
3. Методи очищення дисперсних систем.

1. Будова колоїдних частинок

Згідно з міцелярною теорією будови колоїдних розчинів золь складається з двох частин:

- 1) *міцели* – структурна колоїдна частинка дисперсної фази;
- 2) *інтерміцелярної (міжміцелярної) рідини* – дисперсійне середовище. У ньому розчинені електроліти, неелектроліти, ПАВ, які стабілізують колоїдну систему.

Вперше ідею адсорбційного механізму утворення колоїдних міцел висунув **Панет** у 1914 р. Він показав, що кристали деяких нерозчинних солей інтенсивно адсорбують з навколишнього середовища (розчину) йони, які утворюють з протилежно зарядженими іонами кристалічної решітки поверхні адсорбента важкорозчинні сполуки (при утворенні малорозчинної солі енергія гідратації завжди менша за енергію кристалізаційної решітки).

Ідею **Панета** розвинув **Фаянс**, який запропонував схему будови міцел колоїдної системи, яка представлена у *теорії Панета-Фаянса*:

1. Заряд колоїдної частинки, яка утворилась за адсорбційним механізмом завжди визначається спорідненими іонами стабілізатора, здатними добудувати кристалічну решітку або адсорбуватися на поверхні кристала.

2. Добудовування решітки може здійснюватися не тільки йонами, що входять до її складу, але й ізоморфними іонами (*наприклад*, добудовування AgI може здійснюватись не тільки I⁻, але й Cl⁻ і Br⁻).

3. Стабілізатором може бути будь-яка речовина, яка містить іони, здатні добудувати решітку або адсорбуватися на ній.

Розглянемо золь AgI в розбавленому розчині KI. Основу колоїдних частинок золю AgI становлять мікрокристали нерозчинного AgI, які містять у собі m молекул AgI, а точніше m пар іонів Ag⁺ і I⁻. Ці мікрокристали m AgI називаються **агрегатами**. Якщо реакція відбувається при наявності надлишку KI, то згідно *правила Панета-Фаянса* внаслідок вибіркової адсорбції I⁻ на поверхні агрегата виникає негативно заряджений шар з nI⁻. Це потенціалутворюючі іони, які разом з агрегатом утворюють **ядро міцели** (рис.33).

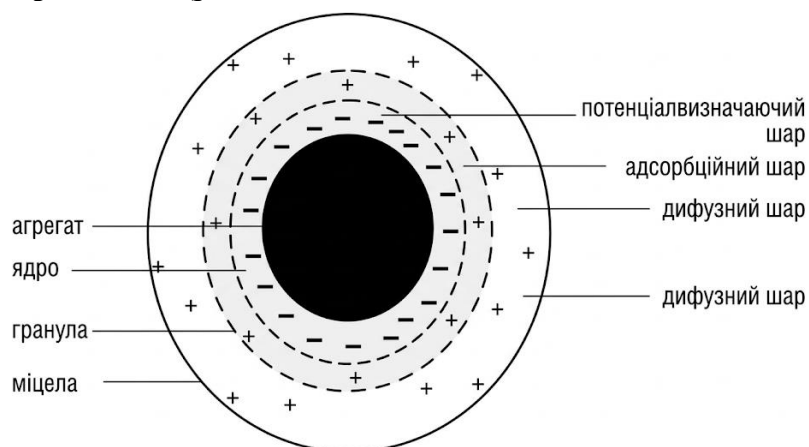
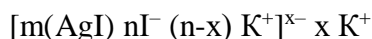


Рис. 33. Схема будови міцели

Під дією електростатичних сил до поверхні ядра притягуються іони протилежно заряджені – **протиіони**. Вони компенсують заряд ядра та відновлюють порушену електронейтральність системи. В даному прикладі протиіонами є K⁺. Однак, вони не приєднуються міцно до поверхні ядра, тому що утворюють з нею добре розчинну сполуку. Частина протиіонів (**n-x**) K⁺.

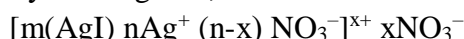
знаходиться у шарі рідини, що змочує тверду поверхню ядра (їх концентрація тут більша, ніж у розчині). Інша частина протиіонів $x K^+$ слабше зв'язана з ядром і під дією теплового руху дифундує в бік меншої концентрації. Ці протиіони розташовуються у дисперсійному середовищі дифузно (розсіяно), тому й шар, який вони утворюють називається **дифузним**. Агрегат, ядро і перша частина протиіонів, які утворюють **гранулу** або **колоїдну частинку** розташовуються в **адсорбційному шарі**.

На відміну від міцели, яка є електронейтральною, **колоїдна частинка (або гранула) завжди має заряд**. Якщо міцелу золю AgI стабілізувати KI, то колоїдна частинка матиме **негативний заряд**:



m – кількість молекул, що входить до складу агрегату ($m \gg n$); n – кількість потенціал визначаючих іонів; $(n-x)$ – кількість протиіонів, що входять в адсорбційний шар; x – кількість протиіонів, що входять в дифузійний шар.

Якщо міцелу золю AgI стабілізувати $AgNO_3$, то частинка матиме **позитивний заряд**:



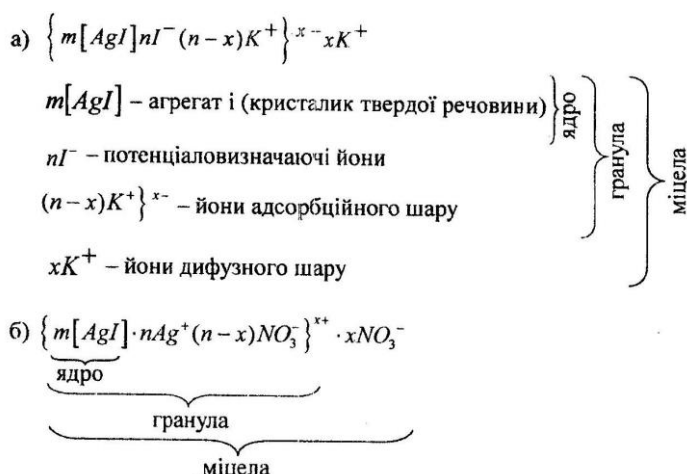
Отже, **колоїдна частинка** – це складне утворення, в якому речовина дисперсної фази (ядро частинки) перебуває у певному фізико-хімічному зв'язку з оточуючим середовищем (розчином) через стабілізуючий ПЕШ йонів і в ряді випадків через міцну сольватну оболонку з молекул розчинника. Наявність ПЕШ на межі поділу між колоїдною частинкою і середовищем зумовлює стійкість колоїдної системи. При зближенні частинок, оточених ПЕШ, між ними починають діяти сили відштовхування, пов'язані з однойменним зарядом частинок. Але при зближенні частинок між ними з'являються також і сили тяжіння. Система буде зберігати стійкість, якщо сили відштовхування переважатимуть над силами тяжіння.

Форма колоїдних частинок може бути різною:

1) **ізодіаметричні** – розміри яких за трьома напрямками простору однакові (кулястої та кубічної форми);

2) **анізодіаметричні** – розміри в одному або у двох напрямках значно більші, ніж в інших напрямках (форма дисків, паличок, листочків, зірочок, голочок і т.д.).

Форма міцели зумовлена кристалічною будовою ядра. Атоми або молекули, що входять до складу ядра, утворюють кристалічну решітку певного типу. Тип решітки визначає форму ядра, а отже, і форму міцели.



Межа між гранулою і дифузійним шаром називається межею або **поверхнею ковзання**. Вона вказує на геометричну поверхню по якій відбувається розділення (розрив) міцели при її переміщенні відносно дисперсійного середовища. По цій межі відбувається розрив ПЕШ. **Наприклад**, при русі міцели під дією електричного струму або при участі міцели в броунівському русі.

2. Методи добування колоїдних систем

Методи добування колоїдних розчинів ґрунтуються на тому, що вони ($d = 10^{-9}10^{-5}$ м) займають проміжне положення між істинними розчинами ($d < 10^{-9}$ м) та грубодисперсними системами ($d > 10^{-5}$ м). Відповідно, колоїдні розчини можна отримати двома оберненими методами (рис.34):

- 1) **методи диспергування** (подрібнення великих частинок на менші –**диспергування**);
- 2) **конденсаційні методи** (укрупнення молекул або іонів до частинок більших розмірів – **агрегація**).

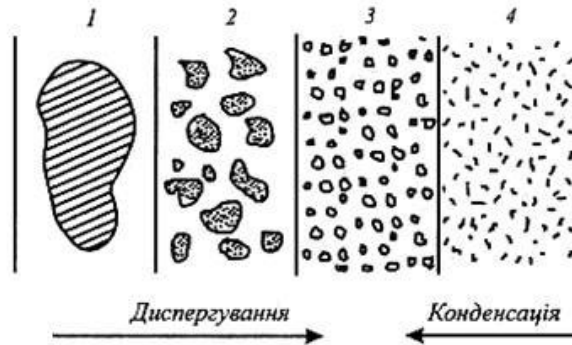


Рис.34. Одержання колоїдних розчинів:

1 – речовина; 2 – частинки грубої зависі (суспензії); 3 – колоїдний розчин (міцели); 4 – істинний розчин (молекули та йони).

Однак, незалежно від методу отримання, колоїдні системи повинні відповідати двом умовам:

- 1) нерозчинність або слабка розчинність дисперсної фази у дисперсійному середовищі;
- 2) наявність у системі спеціальних речовин, які здатні стабілізувати колоїдні частини, що утворились в дисперсійному середовищі – **стабілізаторів**.

Методи диспергування

Суть даних методів полягає у подрібненні великих твердих чи рідких частинок до колоїдного стану для створення максимально можливої питомої міжфазної поверхні. При диспергуванні на утворення нової поверхні витрачається робота і це супроводжується збільшенням вільної поверхневої енергії системи. Робота витрачається на подолання міжмолекулярних сил при подрібненні речовини. Характеристикою диспергування є **питома робота диспергування**, яка кількісно характеризує здатність даного тіла диспергуватися у даному середовищі. Вона також може служити мірою сил міжмолекулярного зчеплення в тілі.

$$A_0 = A / \Delta S$$

де A_0 – питома робота диспергування; A – вся витрачена робота; ΔS – новоутворена поверхня.

За розмірністю A_0 збігається з питомою вільною поверхневою енергією на межі розподілу фаз чи з поверхневою енергією тіла, що диспергується. Тому величина A_0 практично пропорційна поверхневій енергії тіла, яке диспергується.

$$A = \sigma * \Delta S$$

($\sigma * \Delta S$ – робота яка перетворюється у вільну поверхневу енергію).

Класифікація диспергаційних методів

Механічні методи диспергування

Механічне подрібнення проводять у спеціальних промислових та лабораторних пристроях – млинах: в **кулькових** і **планетарних млинах** матеріал піддають грубому диспергуванню до частинок розміром $10^{-4} \dots 10^{-5}$ м; у **вібромлинах** та **колоїдних млинах** проводять тонке подрібнення при інтенсивному перетиранні під дією величезних зсувних навантажень (грубодисперсні частинки втягуються відцентровими силами у вузьку щілину). Ці прилади використовують для диспергування твердих матеріалів і рідин у рідкому середовищі при одержанні суспензій та

емульсій. Дипергування проводять з додаванням стабілізаторів (ПАР, електроліти, ВМС), які також зменшують витрати роботи на утворення нової поверхні на межі «тверде тіло – рідина». Емульсії добувають при інтенсивному перемішуванні суміші компонентів, збовтуванні або пропусканні однієї рідини в іншу через різні форсунки, з використанням ПАР.

Механічне диспергування широко використовують у різних галузях промисловості: при збагаченні руд, у виробництві цементу, пігментів для фарб; в техніці для отримання тонкодисперсних порошоків; у с/г для боротьби зі шкідниками і хворобами рослин; у фармацевтичній промисловості для приготування ліків; у харчовій промисловості для приготування емульсій тощо.

Електричні методи диспергування

Ці методи базуються на тому, що матеріал з електродів, занурених у рідину, випаровують при іскровому розряді або при дії вольтової дуги. При конденсації пари речовини електродів утворюється колоїдна система. Для стабілізації гідрозолів у воду вводять ПАР або полімери (які діють як стабілізатори). Ці методи мають обмежене застосування – так добувають гідрозолі тільки з благородних металів.

Акустичні методи диспергування

Ці методи базуються на використанні напрямленого ультразвукового поля і при цьому диспергування відбувається внаслідок кавітаційного руйнування. **Явище кавітації** полягає в тому, що при чергуванні стиснень і розріджень у рідині безперервно утворюються і знову спадаються пустоти. Таке явище викликає великі механічні руйнівні сили, які спроможні диспергувати не тільки рідини, але й тверді частинки. Крім того, під дією ультразвуку відбувається стерилізація колоїдних розчинів, тому кавітація викликає руйнування мікроорганізмів та їх спор.

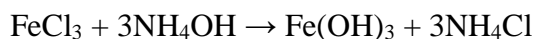
Цим методом диспергують системи, частинки яких є вторинними утвореннями – агрегатами дрібніших частинок. Тому у такий спосіб вдається диспергувати азбест до первинних, дуже тонких волоконцець ($d = 2 \cdot 10^{-9}$ м). Акустичний метод широко використовується для добування високо дисперсних емульсій і суспензій придатних для внутрішньовенного введення.

Пептизація (фізико-хімічне диспергування)

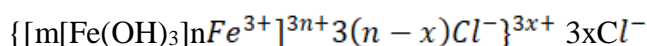
До диспергаційних методів добування золів відносять і фізико-хімічне диспергування або **пептизацію**. Суть методу полягає в тому, що осад, який утворюється при коагуляції переходить в колоїдний розчин. Такий перехід здійснюється: шляхом промивання осаду або з використанням спеціальних речовин – пептизаторів. Тобто, свіжоосаджений сироподібний осад, що утворюється (*наприклад*, дією електроліту на золь), знову переводять у стан золю при видаленні надлишку електроліту промиванням чистим дисперсійним середовищем або при додаванні невеликої кількості речовини-стабілізатора. Ззовні це нагадує процес розчинення денатурованих білків під дією пепсину (звідси й термін «пептизація»). У цьому методі відсутній процес подрібнення частинок великих розмірів до частинок колоїдних розмірів, тому він лише формально є диспергаційним методом.

Розрізняють такі способи пептизації:

1. Адсорбційна пептизація спостерігається при додаванні до осаду такого електроліту, до складу якого входить іон-пептизатор, здатний до вибіркової адсорбції на осаді, згідно з правилом Паннета-Фаянса. *Наприклад*, золь гідроксиду Fe (III) одержують обробкою осаду розчином електроліту, в складі якого є іон-пептизатор. У розчині $FeCl_3$ іоном-пептизатором для осаду $Fe(OH)_3$ буде іон Fe^{3+}

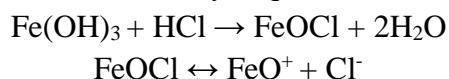


Будова міцели золю така:

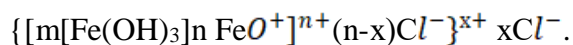


2. Хімічна пептизація спостерігається при додаванні до осадів, які не мають ПЕШ на своїх частинках, речовин, що вступають в реакцію з поверхнею осаду. При цьому важливо, щоб

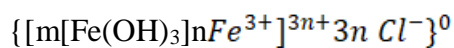
кількість реагенту, що розчиняє осад, була дуже малою, інакше може розчинитися весь осад. Внаслідок розчинення поверхні осаду утворюється електроліт-пептизатор. Він пептизує ту частину осаду, що залишилася. **Наприклад**, до осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ додають розчин HCl і при цьому утворюється електроліт FeOCl , який дисоціює з утворенням іона-пептизатора FeO^+



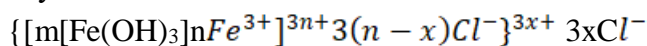
Будова міцели золю така:



3. Пептизація розчинником спостерігається при промиванні осаду розчинником, що зменшує концентрацію електроліту в осаді і приводить до розштовхування колоїдних частинок – осад переходить в золь. Пептизації промивання розчинником підлягають осади, які були одержані при значному надлишку одного з реагентів. У цьому випадку на частинах осаду є ПЕШ, але він сильно стиснутий за рахунок високої концентрації електроліту. При такому стані ПЕШ електростатичні сили відштовхування між частинками осаду не проявляються. Щоб відновити останні та створити нормальну структуру ПЕШ, необхідно зменшити концентрацію електроліту в осаді. Для цього осад промивають чистим розчинником або дисперсійним середовищем. Надлишок електроліту вимивається і утворюється стійкий золь. **Наприклад**, формула міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до промивання осаду:



Після промивання осаду:



Конденсаційні методи

Конденсаційні методи ґрунтуються на добуванні перенасичених розчинів речовини дисперсної фази у дисперсійному середовищі, з подальшим її виділенням у вигляді частинок колоїдних розмірів (щось схоже до процесу кристалізації, а колоїдні частинки, що утворюються є дрібними кристаликами). Процес відбувається у дві стадії: виникнення зародків та їх ростом.

Розрізняють такі конденсаційні методи:

Фізична конденсація. Фізична конденсація відбувається при фазовому переході розчиненої речовини в нерозчинний стан при зміні зовнішніх умов.

1. Конденсація пари. При конденсації пари в газоподібному середовищі утворюється туман. При сильній конденсації пари двох речовин або при пропусканні пари крізь іншу рідину добувають лізолі. При пропусканні пари простої речовини у рідину завдяки конденсації парів утворюється золь. До цього методу можна віднести електричні способи одержання дисперсій металів, що розпилюють під водою або в органічній рідині у вольтовій дузі (**метод Бредіга**) та в іскровому високочастотному розряді (**метод Сведберга**). Стабілізаторами таких дисперсій є оксиди цих металів, що утворюються як побічні продукти процесу розпилення. Оксиди адсорбуються на частинках металу і утворюють захисний шар.

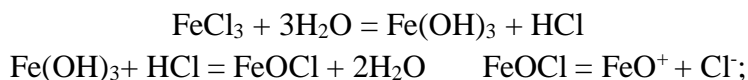
2. Заміна розчинника. За методом заміни розчинника істинний розчин речовини, з якої треба утворити дисперсну фазу, змішують з великою кількістю нерозчинника цієї речовини цієї речовини. Суміш рідин, у якій нерозчинника набагато більше, ніж розчинника (ці речовини повинні безмежно змішуватися) стає дисперсійним середовищем для нерозчинної в ньому речовини, яка утворює дисперсну фазу. За таких умов добувають пересичений розчин, а далі за загальним механізмом агрегати молекул – колоїдні частини. **Наприклад**, утворення гідрозолів сірки і каніфолі, які розчиняються в етиловому спирті, утворюючи істинний розчин і практично не розчиняються у воді. Тому при додаванні до їх спиртового розчину води, молекули конденсуються у більш тверді агрегати з утворенням стійкого золю.

Хімічна конденсація. Хімічна конденсація ґрунтується на проведенні хімічних реакцій у середовищі розчинника, внаслідок яких утворюються нерозчинні речовини (дисперсна фаза).

Колоїдні розчини утворюються, якщо швидкість утворення зародків набагато перевищує швидкість їх зростання. Для утворення колоїдної системи необхідна наявність стабілізаторів (продуктів реакції, ПАВ, ВМС, електролітів). Для добування колоїдних систем можна використовувати майже усі типи хімічних реакцій. Проте, найчастіше застосовують реакції подвійного обміну, відновлення, окиснення, гідролізу.

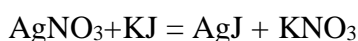
1. Реакція гідролізу (добування гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$):

Гідроліз застосовують для одержання золів гідроксидів важких металів. **Наприклад**, золі гідроксиду заліза одержують за реакцією:



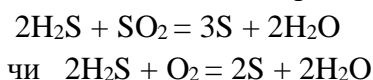
2. Реакція подвійного обміну (добування гідрозолу AgJ):

Реакції подвійного обміну дають змогу одержати золі важкорозчинних сполук (сульфідів, галогенідів та інших солей). **Наприклад**, при змішуванні розведених розчинів AgNO_3 та KJ за умови, що один з реагентів є у надлишку, йодид срібла не випадає в осад, а утворює колоїдний розчин.



3. Реакція окиснення (добування гідрозолу сірки):

Наприклад, водень сульфід окиснюють киснем повітря або сульфур (IV) оксидом:



Атоми сірки, що виділились, об'єднуються в частинки колоїдних розмірів.

Диспергаційні методи найчастіше застосовуються для одержання грубодисперсних систем – суспензій, емульсій, порошоків. А для одержання систем з максимальним ступенем дисперсності (10^{-9} - 10^{-7} м) придатні методи конденсації, які майже не потребують енергетичних затрат. Більш важливе практичне значення мають диспергаційні методи.

3. Методи очищення колоїдних систем

Для надання колоїдним розчинам стійкості та вивчення властивостей, їх очищають від домішок електролітів та інших низькомолекулярних сполук. Вони потрапляють у системи під час одержання золів або утворюються одночасно з речовинами, які мають колоїдний ступінь дисперсності. Наявність домішок значно зменшує стійкість золів та перешкоджає дослідженням їх властивостей. Тому для підвищення якості, стійкості і забезпечення функціональних характеристик колоїдні системи піддають очищенню. Основні методи очищення: діаліз і ультрадіаліз.

Діаліз (дифузійний аналіз)

Діаліз – це перший метод очищення запропонований Т.Гремом (1861), який ґрунтується на властивості напівпроникної мембрани (з целофану, пергаменту) пропускати домішки (іони чи молекули малих розмірів) і затримувати колоїдні частинки (макромолекули), які залишаються у вигляді очищеного розчину. Прилади, у якому здійснюється діаліз називаються **діалізаторами** (рис.35). На сьогодні діаліз проводять через мембрану з колодію (це розчин нітроклітковини в спиртово-ефірній суміші). Для цього, золь, який очищують наливають у мішечок з колодію, який поміщають у посудину, наповнену дистильованою водою. Частинки НМС дифундують крізь мембрану у воду, яку час від часу міняють (або використовують проточну воду).

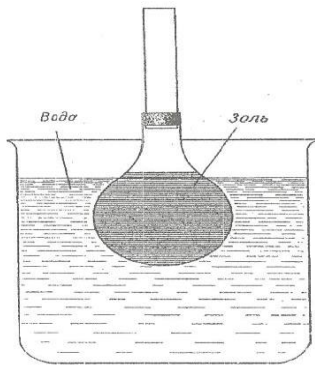


Рис 35. Діалізатор

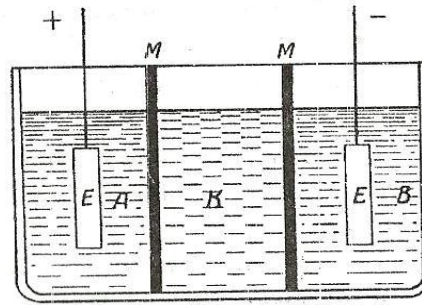


Рис. 36. Електродіалізатор

Для прискорення очищення сьогодні використовують **електродіаліз** – це процес діалізу з електролізом (електричне поле прискорює рух іонів). Електродіалізатор (рис. 36) являє собою три скляні камери, розділені напівпроникними мембранами. У центральній частині розміщується колоїдна система з домішками, а в крайніх – електроди і система циркуляції води. Застосування електролізу дозволяє більш досконало очистити золь.

Електродіаліз є ефективним як завершальний етап звичайного діалізу, коли швидкість дифузії домішок стає незначною внаслідок малого градієнта їх концентрацій по обидва боки мембрани. Це дозволяє застосовувати електростатичне поле великої напруженості без сильного перегрівання основної маси золю.

Практичне застосування електродіалізу

- 1) для очищення від електролітів желатину, клею, дубильних речовин.
- 2) для усунення солей з молочної сироватки. Отримана таким шляхом сироватка містить велику кількість цінної лактози і протеїнів; її використовують для одержання продуктів харчування (застосування звичайного діалізу призводить до витрати цінної лактози).
- 3) за принципом діалізу працює апарат «штучної нирки» кров під тиском пропускається крізь тонкі щілини між мембранами, які омиваються фізіологічним розчином. Завдяки великій площині очищається від «шлаків» – продуктів обміну і розкладання тканин.

Ультрадіаліз (Ультрафільтрація)

Ультрафільтрація – фільтрування колоїдного розчину (або розчину ВМС) крізь напівпроникні ультрафільтри при великій різниці тиску. При цьому розчин частково звільняється від домішок, які проходять крізь ультрафільтр разом з розчинником і частково концентруються. Тому, ультрафільтрація – це не зовсім метод очищення золь, а метод підвищення концентрації дисперсної фази. При цьому склад дисперсійного середовища залишається практично незмінним.

При ультрафільтрації застосовують спеціальні ультрафільтри, що виготовляють з пергаменту, азбесту, целофану. Внаслідок ультрафільтрації на фільтрі залишаються колоїдні частинки, а у фільтрат переходять розчинник і розчинні у ньому НМС.

Техніку ультрафільтрації вдосконалив **Бехгольд** (1907-1908рр.), який показав, що даний метод можна використовувати для вимірювання величини колоїдних частинок: чим вужчі пори ультрафільтра, тим менші частинки він витримує. Діаметр пор залежить від концентрації розчинів колоїдів: чим більш концентрований розчин, що використовується для виготовлення ультрафільтра, тим вужчі його пори. Використовуючи при ультрафільтрації будь-якого золю ультрафільтри з різним діаметром пор, можна знайти нижню межу, після якої ультрафільтри вже не можуть затримати колоїдні частини. Знаючи діаметр пор фільтра, що затримують фільтрацію і фільтра, що не може затримувати колоїдні частинки, можна визначити розміри колоїдних частинок даного золю.

Ультрафільтрація може бути поєднана з електролізом – **електроультрафільтрація**, що значно прискорює виділення солей з колоїдних розчинів. Вона застосовується для очищення та розділення білків, крові.

Стійкість дисперсних систем.

1. Стійкість дисперсних систем.
2. Фактори стійкості дисперсних систем.
3. Значення стійкості і коагуляції дисперсних систем.
4. Значення стійкості і коагуляції дисперсних систем.

1. Стійкість дисперсних систем.

Стійкість дисперсних систем – це здатність системи протягом певного часу зберігати незмінним склад та основні властивості (дисперсність, концентрацію, характер взаємодії між частинками тощо). *Колоїдні системи є термодинамічно нерівноважними (нестійкими) системами*, оскільки мають велику поверхню поділу фаз і велику вільну поверхневу енергію. Довільне зменшення останньої відбувається внаслідок зменшення поверхні поділу фаз. Тому злипання міцел (**коагуляція**), що веде до збільшення розміру колоїдних частинок є термодинамічно вигідним довільним процесом.

Між колоїдними частинками діють 2 протилежні сили:

1) **сили зчеплення** або **притягання** (атракційні) сприяють зближенню частинок, які перебувають у броунівському русі і прагнуть утворити з них агрегат. Сили зчеплення за своєю природою близькі до сил міжмолекулярної взаємодії: їх особливістю є різке зростання взаємодії при зближенні поверхневих частинок;

2) **сили відштовхування** перешкоджають зближенню та об'єднанню частинок. Вони мають електронну природу і зумовлені вибірковою адсорбцією одного з іонів електроліту на міжфазній межі. Частинки дисперсної фази однакові за природою, тому вони адсорбують на своїй поверхні іони однакового за знаком заряду (чи позитивного, чи негативного) і згідно закону Кулона ці частинки будуть відштовхуватися. Наявність сил відштовхування перешкоджає зближенню частинок на такі відстані, де починають діяти атракційні сили. Іншою причиною, що перешкоджає зближенню колоїдних частинок є утворення сольватної оболонки з молекул середовища на поверхні частинок.

Отже, якщо переважають сили притягання, то відбувається **коагуляція** – об'єднання частинок в агрегати, а якщо сили відштовхування, то система стає більш стійкою. У більшості випадків сили зчеплення перевищують сили відштовхування, тому двом частинкам вигідніше утворити агрегат, аніж залишитись в ізоляції. Таким чином, нестійкі чи відносно стійкі колоїдні системи визначаються величиною енергетичного бар'єра, що перешкоджає зближенню частинок на близькі відстані. Є багато шляхів для зменшення енергетичного бар'єру, один з них – додавання в систему електроліту, який неспроможний адсорбуватись на поверхні її частинок.

Виділяють такі види стійкості:

Агрегативна стійкість дисперсних систем – це здатність системи протидіяти злипанню частинок, утримуючи ступінь дисперсності. З огляду на це системи поділяють на 2 класи:

1) **ліофільні** або **термодинамічно стійкі** – довільно диспергуються та існують без додаткової стабілізації (розчини ПАР, ВМС), $[\Delta G < 0]$.

2) **ліофобні** або **термодинамічно нестійкі** (золі, емульсії, суспензії), $[\Delta G > 0]$.

Колоїдні розчини, на відміну від інших розчинів, є **агрегативно нестійкими системами**, тобто дисперсна фаза може легко виділятися з розчину (**коагулювати**) під дією незначних зовнішніх впливів: нагрівання, заморожування, додавання електролітів. Підвищити агрегативну стійкість колоїдних систем можуть **стабілізатори** – речовини, які здатні адсорбувати і знижувати міжфазний натяг. При цьому енергія системи буде знижена і, відповідно, вищою стане агрегативна стійкість колоїдної системи.

Седиментаційна стійкість дисперсних систем – це здатність системи зберігати рівномірний розподіл частинок по всьому об'єму (протистояння дії сили тяжіння процесам осідання або

спливання частинок). Чим вищий ступінь дисперсності, чим ближчі значення густини фаз, чим більша в'язкість дисперсійного середовища, тим більша седиментаційна стійкість.

Конденсаційна (або фазова) стійкість дисперсних систем – це здатність змінювати структуру та міцність агрегату, що утворюється під час коагуляції системи (різновид агрегативної стійкості). Виділяють:

1) *конденсаційно стійкі системи* (утворюються при коагуляції нестійкі агрегати або пухкі осади).

2) *конденсаційно нестійкі системи* (утворюють агрегати з міцною структурою). Це необоротні структури.

2. Фактори стійкості дисперсних систем.

Для надання стійкості ліофобним колоїдним системам необхідна наявність певних факторів стійкості. Виділяють 2 групи факторів, що визначають стійкість (стабілізацію) колоїдних систем:

Перша група – термодинамічні (електростатичний, адсорбційно–сольвативний, ентропійний). Вони пояснюють процеси коагуляції зниженням поверхневого натягу і, як наслідок, зменшенням ефективності зіткнень частинок дисперсної фази.

1. **Електростатичний фактор.** Електростатичні сили відштовхування між однойменно зарядженими колоїдними частинками на поверхні яких утворюється ПЕШ створюють електростатичний бар'єр.

2. **Адсорбційно–сольвативний фактор.** Утворення навколо колоїдних частинок шару адсорбованих молекул або сольватних шарів з молекул дисперсійного середовища. Існування розвинутих сольвативних оболонок є механічним бар'єром, що перешкоджає коагуляції.

3. **Ентропійний фактор.** Виявляється у прагненні колоїдних частинок до рівномірного розподілу по всьому об'єму системи за рахунок теплового руху.

Друга група – кінетичні (структурно–механічний, гідродинамічний). Вони знижують швидкість коагуляції і обумовлені гідродинамічними властивостями системи.

1. **Структурно–механічний фактор.** Обумовлений тим, що на руйнування частинок, які мають пружність і механічну міцність потрібні енергія і час.

2. **Гідродинамічний фактор.** Полягає в тому, що при збільшенні в'язкості і густини дисперсійного середовища сповільнюється швидкість руху частинок.

У реальних умовах агрегативна стійкість золів (у колоїдній хімії під стійкість розуміють саме її) зумовлена одночасною дією кількох факторів. При цьому основну роль відіграють електростатичний і адсорбційно – сольвативний фактори. Кожному фактору стійкості відповідає специфічний метод його нейтралізації. Наприклад, електростатичний фактор чутливий до введення у систему електролітів.

3. Коагуляція колоїдних систем електролітами та її види

Коагуляція колоїдних систем – процес укрупнення частинок золю в результаті їх злиття при зіткненнях. Це термодинамічно вигідний процес, який у колоїдних системах відбувається довільно. Коагуляція здійснюється поетапно (рис. 37).

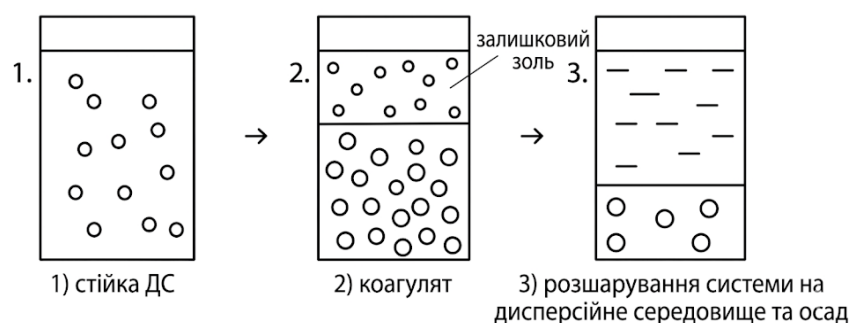


Рис. 37. Схема коагуляції золів

I етап – прихована коагуляція (частинки дисперсної фази наближаються і взаємно фіксуються на далеких віддальх). В результаті утворюються агрегати з декількох частинок, що розділені прошарками дисперсійного середовища – *коагулянт*.

II етап – явна коагуляція (видимі зміни – помутніння, осад, зміна забарвлення). Руйнування прошарків дисперсійного середовища і безпосередній контакт частинок. В результаті утворюються агрегати з міцною структурою з твердих частинок або відбувається повне злиття частинок у системах з рідкою чи газоподібною дисперсною фазою (**коалесценція**). Певний час частинки зберігають свою індивідуальність і цей час називають “**часом життя**”. Після чого частинки довільно зростаються в результаті кристалізації.

Фактори, які викликають коагуляцію:

- зміна температури (підвищення або зниження);
- зміна концентрації дисперсної фази;
- механічні впливи (перемішування);
- дія світла;
- седиментація;
- старіння системи;
- вплив ультразвукового поля;
- дія іонізуючого випромінювання тощо.

Найлегше коагуляція відбувається при додаванні до золю розчинів електролітів. Практично всі електроліти, взяті у достатній кількості, можуть викликати коагуляцію (навіть електроліти, які є стабілізаторами). Головна умова: висока концентрація електроліту для того, щоб стиснути подвійний електричний шар і тим самим знизити енергетичний бар'єр, що перешкоджає злипанню частинок при їх зіткненні.

Мінімальна концентрація електроліту, яка зумовлює повну коагуляцію золю називається **порогом коагуляції**⁶ (або критичною концентрацією – C_k) Вона виражається в мілімолях чи молях електроліту на літр золю:

$$C_k = \frac{c \cdot V}{V_3} \quad (1)$$

де C_k – поріг коагуляції; C – концентрація електроліту; V – об'єм розчину електроліту, що викликає коагуляцію; V_3 – об'єм золю.

Значення C_k є порівняльним критерієм агрегативної стійкості ДС. За результатами експериментальних досліджень було встановлено, що C_k *визначається зарядом іона – коагулятора* (знак заряду якого протилежний знаку заряду колоїдної частинки).

Величина, обернена порогу коагуляції називається **коагулюючою здатністю** (V_k). Це об'єм золю для коагуляції якого потрібен 1ммоль (або моль) електроліту:

$$V_k = \frac{1}{C_k} \quad (2)$$

Експериментальні дослідження процесу коагуляції під впливом електролітів привели до формулювання найважливіших закономірностей, що виражаються **правилом Шульце – Гарді**.

За правилом Шульце (правило валентності) (1882р): коагулююча дія іона – коагулятора тим більша, чим вища його валентність.

За правилом Гарді (правило значності) (1900р): коагулюючу дію має не вся молекула електроліту, а лише той іон, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки.

Правило Шульце – Гарді: поріг коагуляції обернено пропорційний шостому степеню валентності іона – коагулятора:

$$C_k = \frac{\text{const}}{Z^6} \quad (3)$$

де C_k – поріг коагуляції; const – константа; Z – валентність.

Стійкість і коагуляція ліофобних високодисперсних (колоїдних) систем

1. Кінетична та агрегативна стійкість дисперсних систем.
2. Фізична теорія стійкості Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (теорія ДЛФО).
3. Коагуляція золів електролітами. Правила коагуляції, кінетика коагуляції.

1. Кінетична та агрегативна стійкість дисперсних систем.

Питання про стійкість дисперсних систем, тобто збереження системою незмінного складу та основних властивостей, і чинників, що викликають її порушення, є одним із центральних питань в колоїдній хімії як через великий теоретичний інтерес, так і внаслідок того виняткового значення, яке воно має для медицини, біології, фармації та інших галузей знань.

Дисперсні системи — це системи з високорозвиненою поверхнею дисперсної фази, які мають великий запас вільної поверхневої енергії, що і зумовлює їх нестійкість. У таких системах з тією чи іншою швидкістю проходять самочинні процеси, які призводять до зменшення поверхні поділу між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем, тобто до укрупнення частинок і зменшення їх числа в одиниці об'єму.

Укрупнення частинок дисперсної фази досягається в результаті ізотермічної перегонки, тобто розчинення дрібніших і зростання крупніших частинок або за рахунок злипання (злиття) частинок. Залежно від природи системи і концентрації дисперсної фази, цей процес може закінчуватися або осадженням (спливанням) частинок, або структуроутворенням, тобто повним руйнуванням дисперсної системи. М.П. Песков (1922) запропонував розрізняти два види стійкості дисперсних систем: **кінетичну (або седиментаційну) та агрегативну.**

Кінетична стійкість проявляється у збереженні рівномірного розподілу частинок в об'ємі, тобто у протистоянні дії сили тяжіння. Основною умовою цієї стійкості є висока дисперсність і участь частинок дисперсної фази у броунівському русі. Осіданню частинок завжди протидіє броунівський рух, який прагне рівномірно розподілити частинки в системі. У результаті броунівського руху, з одного боку, і дії сили тяжіння, з іншого, в системі встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага. Якщо вона така, що основна маса частинок дисперсної фази за порівняно короткий час осідає чи спливає, то система називається кінетично нестійкою. Якщо ж частинки дисперсної фази в основному залишаються розподіленими в об'ємі дисперсійного середовища, то система називається кінетично стійкою.

Агрегативна стійкість характеризується здатністю системи протидіяти злипанню частинок і тим самим утримувати певний ступінь дисперсності в цілому та індивідуальність дисперсної фази. До факторів, які зумовлюють агрегативну стійкість, належать:

- електростатичний — електростатичне відштовхування частинок, пов'язане з наявністю на поверхні частинки подвійного електричного шару іонів;
- адсорбційно-сольватний — утворення на поверхні частинок сольватних шарів із молекул дисперсійного середовища або молекул стабілізатора, які перешкоджають їх злипанню;
- структурно-механічний — утворення на поверхні частинок захисних шарів (плівок) із колоїдних поверхнево-активних або високомолекулярних речовин, що мають пружність і механічну міцність.

Агрегативна і седиментаційна стійкість дисперсних систем безпосередньо пов'язані між собою. Доки дисперсна система зберігає агрегативну стійкість, вона стійка і седиментаційно. Втрата агрегативної стійкості призводить до агрегування частинок і, як наслідок, система втрачає седиментаційну стійкість.

2. Фізична теорія стійкості Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (теорія дЛФО)

У реальних дисперсних системах стійкість забезпечується дією декількох факторів одночасно і визначається результатом дії між частинками дисперсної фази двох протилежно направлених сил. З одного боку діють сили притягання, або атракційні сили, під впливом яких

відбувається злипання (злиття) частинок, що здійснюють броунівський рух, з іншого — діють сили відштовхування, які перешкоджають зближенню частинок та їх з'єднанню. Сили притягання носять характер молекулярної взаємодії (ван-дер-ваальсових сил). Сили відштовхування визначаються електричною взаємодією між іонами подвійних електричних шарів, що оточують кожну частинку. Результируюча цих двох сил — притягання і відштовхування й зумовлює більшу чи меншу стійкість системи. Можливість кількісно розрахувати сумарну енергію взаємодії двох частинок дає сучасна фізична теорія стійкості колоїдних систем, яку розробили Б.В. Дерягін і Л.Д. Ландау (1937), Е. Фервей і Я. Овербек (1941). За першими літерами прізвищ авторів теорія отримала назву теорії ДЛФО, згідно з якою:

$$U = U_{\text{В}} + U_{\text{П}} = B \cdot e^{-kh} - \frac{A}{h^2}, \quad (1)$$

де U — сумарна енергія взаємодії частинок, $U_{\text{В}}$ — енергія відштовхування, $U_{\text{П}}$ — енергія притягання, B — множник, що залежить від значення електричних потенціалів ПЕШ, властивостей середовища, температури, e — основа натурального логарифма, k — величина, обернена приведеній товщині дифузійного шару, h — відстань між частинками, A — константа молекулярних сил притягання (константа Гамакера).

На рис. 38 ці енергії показані як функції відстані між частинками (енергія відштовхування відкладена вгору, а енергія притягання — вниз від нуля). Результируюча потенціальна крива 3 одержана з перших двох геометричним складанням ординат. На великих відстанях між частинками результируюча крива лежить під віссю абсцис (далекий потенціальний мінімум). На середніх відстанях (~100 нм) крива лежить над віссю абсцис, утворюючи енергетичний бар'єр.

Отже, на цій відстані переважають сили електростатичного відштовхування. На близьких відстанях превалюють сили притягання. Ця ділянка кривої знову лежить під віссю абсцис (ближній потенціальний мінімум). Висота енергетичного бар'єра ΔU і глибина потенціальних ям I та II характеризують поведінку двох частинок, що зближуються.

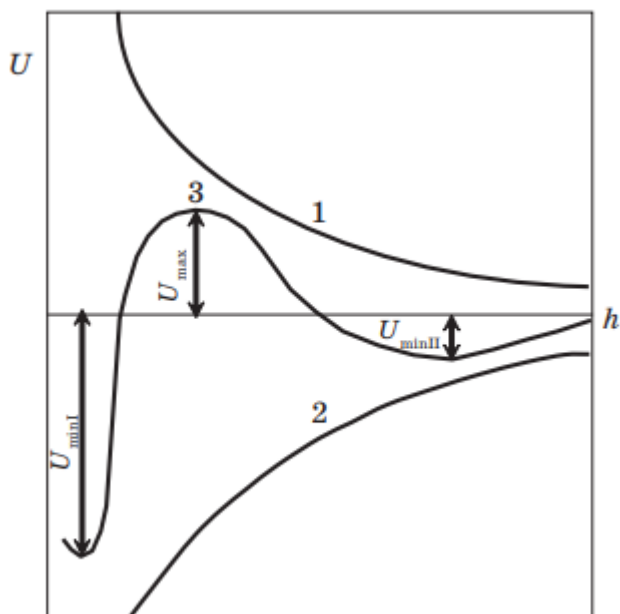


Рис.38. Потенціальні криві взаємодії колоїдних частинок: 1 – енергія відштовхування; 2 – енергія притягання; 3 – результируюча крива.

3. Коагуляція золів електролітами.

Правила коагуляції, кінетика коагуляції Коагуляцією називають зменшення дисперсності системи у результаті злипання частинок дисперсної фази. Коагуляція може відбуватися внаслідок старіння системи, зміни температури, механічної дії, дії електромагнітного поля та ін. Однак найбільш важливе теоретичне і практичне значення має коагуляція під дією електролітів.

Встановлено закономірності коагуляції золів електролітами, відомі під назвою правила коагуляції.

1. Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається при досягненні певної концентрації. Мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція золю, називається «порогом коагуляції». Поріг коагуляції γ виражають у ммоль/л:

$$\gamma = \frac{c_{\text{ел}} \cdot V_{\text{ел}}}{V_3}, \quad (2)$$

де $c_{\text{ел}}$ — концентрація введеного електроліту, $V_{\text{ел}}$ — об'єм розчину електроліту, що викликав коагуляцію золю, V_3 — об'єм золю, взятого для дослідження. Величину, зворотну порогу коагуляції, називають «коагулюючою здатністю. Коагулююча здатність V_k ($V_k = 1/\gamma$) — це об'єм золю, скоагульованого одним моль електроліту. Початок коагуляції можна визначити за різними ознаками: за зміною забарвлення золю, помутнінням, початком виділення осаду тощо. Завжди необхідно вказувати умови, за яких визначений поріг коагуляції.

2. Коагулюючу дію має лише той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки золю. Коагулююча здатність іона тим більша, чим вище його заряд. Ця залежність називається правилом Шульце–Гарді, тому що вона була вперше встановлена Шульце у 1882 році і підтверджена Гарді у 1900 році при вивченні коагуляції гідрозолю сульфиду миш'яку. Для цього золю Шульце знайшов таке співвідношення коагулюючої здатності одно-, дво- і тризарядних катіонів:

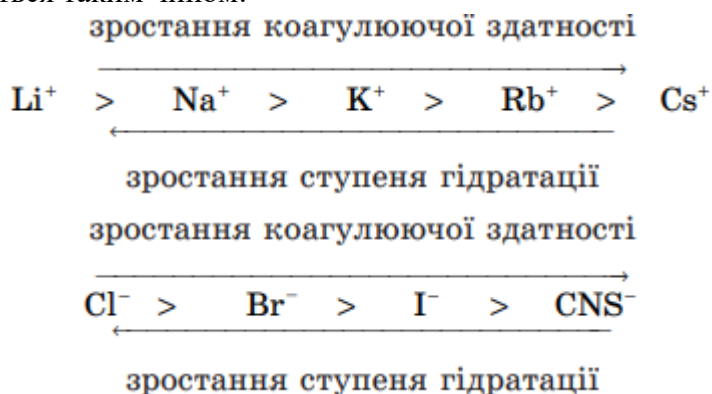
$$\gamma_{\text{KCl}} : \gamma_{\text{BaCl}_2} : \gamma_{\text{AlCl}_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093$$

або, приймаючи поріг коагуляції іона алюмінію за одиницю:

$$\gamma_{\text{K}^+} : \gamma_{\text{Ba}^{2+}} : \gamma_{\text{Al}^{3+}} = 540 : 7,4 : 1.$$

Отже, прямо пропорційної залежності між зарядом іона і його коагулюючою здатністю немає, коагулююча здатність зростає набагато швидше, ніж заряд.

3. У неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія зростає зі зменшенням ступеня гідратації. Наприклад, в ряду одновалентних катіонів і аніонів коагулююча активність і ступінь гідратації змінюються таким чином:



Отже, катіони і аніони, які мають однаковий заряд, за своєю коагулюючою дією розташовуються в звичайний ліотропний ряд.

4. Коагуляція золів настає значно раніше, ніж золь досягне ізоелектричного стану, тобто не при падінні ζ -потенціалу до нуля, а при досягненні деякого мінімального значення. Те найменше значення ζ -потенціалу, при якому починається явна коагуляція, одержало назву критичного потенціалу. Якщо ζ -потенціал вище критичного, золь порівняно стійкий, якщо ж ζ -потенціал падає нижче критичного, то коагуляція відбувається з більшою швидкістю, чим менший ζ -потенціал і досягає максимальної швидкості, коли ζ -потенціал дорівнюватиме нулю. Величина критичного ζ -потенціалу в більшості випадків для різних золів майже одна і та ж, а саме 25–30 мВ. У процесі

розвитку колоїдної хімії було запропоновано багато теорій стійкості і коагуляції дисперсних систем, що намагалися пов'язати стійкість систем при додаванні електролітів з тими чи іншими процесами і явищами. Так, хімічна теорія (Дюкло) пропонувала як причини коагуляції хімічні реакції, що відбуваються на межі розділу фаз і призводять до «нейтралізації» поверхневого заряду.

Адсорбційна теорія Фрейндліха припускала, що зниження ζ -потенціалу до критичного значення пов'язане зі зменшенням числа зарядів потенціалвизначаючих іонів внаслідок нейтралізації їх адсорбуючими іонами-коагуляторами. Були й інші, але вони не враховували і не пояснювали багатьох фактів. Таких недоліків позбавлена сучасна теорія стійкості ДЛФО. За цією теорією розрізняють концентраційну і нейтралізаційну коагуляцію. Концентраційна коагуляція спостерігається у золів із сильно зарядженими частинками при збільшенні концентрації індиферентного електроліту в системі. Єдиною причиною коагуляції в цьому випадку є стискання дифузного шару. При цьому величина поверхневого ϕ_0 потенціалу не змінюється, а величина ζ -потенціалу значно зменшується. Б.В. Дерягін і Л.Д. Ландау вивели формулу для розрахунку величини порогу концентраційної коагуляції:

$$\gamma = C \frac{\epsilon(kT)^3}{A^2 e^6 z^6} = \frac{\text{const}}{z^6}, \quad (3)$$

де C — константа, яка залежить від числа зарядів катіона і аніона, ϵ — діелектрична проникність розчину, A — константа сил притягання, e — заряд електрона, z — заряд іона-коагулятора. Нейтралізаційна коагуляція спостерігається у золів зі слабо зарядженими частинками, які мають низьке значення ϕ_0 -потенціалу. Таку коагуляцію викликають іони, здатні до специфічної адсорбції на поверхні частинок і заряджені протилежно їм. Адсорбуючись, ці іони знижують поверхневий потенціал, разом із ним знижується і ζ -потенціал. Сили відштовхування зменшуються, і частинки при наближенні злипаються. Поріг нейтралізаційної коагуляції обернено пропорційний квадрату величини заряду іона-коагулятора (правило Ейлерса–Корфа):

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^2}. \quad (4)$$

Розраховані за рівняннями (3) і (4) відношення значень порогів коагуляції для одно-, дво-, три- і чотирьохзарядних іонів добре узгоджуються з експериментальними даними. Таким чином були теоретично обґрунтовані емпіричні правила Шульце–Гарді і Ейлерса–Корфа. Характеризуючи процес коагуляції, розрізняють дві стадії: першу стадію — приховану коагуляцію і другу — явну коагуляцію.

Прихована коагуляція, яка є першою стадією укрупнення частинок, характеризується тим, що агрегацію частинок у системі можна виявити лише за допомогою приладів. Наприклад, визначаючи інтенсивність світлорозсіювання за допомогою фотоелектроколориметра. При явній коагуляції частинки дисперсної фази, з'єднуючись між собою, збільшуються в розмірі і масі. Броунівського руху і дифузії вже недостатньо для підтримки частинок у завислому стані, тому вони осідають (або спливають). При явній коагуляції система розділяється на дві макроскопічні фази — осад (або спливаюче утворення) і рідку фазу.

Швидкість коагуляції визначається низкою факторів:

- 1) швидкістю броунівського руху, що визначає число зіткнень частинок за одиницю часу;
- 2) концентрацією колоїдного розчину. Чим більше частинок в одиниці об'єму, тим більша ймовірність їх зіткнення, а відтак більша швидкість коагуляції;
- 3) концентрацією доданого електроліту.

Властивості дисперсних систем

1. Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем
2. Седиментація. Седиментаційна стійкість.
3. Оптичні властивості дисперсних систем.

1. Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

Молекулярно-кінетичну теорію застосовують для систем, які мають частинки розміром від 10^{-5} м і менше (частинки достатньо малі, щоб брати участь у тепловому русі). Тобто, для колоїдних та мікрогетерогенних систем.

Колоїдні частинки в ДС з рухомих дисперсійним середовищем (рідким чи газоподібним) є елементарними кінетичними частинками, які подібно до молекул, перебувають у постійному хаотичному тепловому русі. Але цей рух сповільнений за рахунок відносно великих розмірів колоїдних частинок.

Хаотичний тепловий рух молекул зумовлює існування таких явищ:

- 1) **броунівський рух** (рух частинок дисперсної фази);
- 2) **дифузія** (переміщення частинок із шару з більшою концентрацією до шару з меншою концентрацією по всій системі до її повного вирівнювання);
- 3) **осмотичний тиск** (тиск, що виникає на напівпроникній мембрані з боку розчину з більшою концентрацією).

Броунівський рух (ботанік **Р. Броун** вперше спостерігав безладний рух частинок) є наслідком співударів частинок дисперсної фази з молекулами дисперсійного середовища. Характер руху частинок залежить від їх розмірів. Крупні частинки (10^{-4} м), які помітні в мікроскопі тремтять, виробляючи коливання біля певного центру. Дрібніші частинки (від 10^{-5} м і менше) коливаються сильніше. Колоїдні частинки, які помітні в ультрамікроскопі переміщуються хаотично.

Внаслідок переміщень частинки постійно змінюють напрям руху за рахунок ударів з молекулами середовища (рис.39).

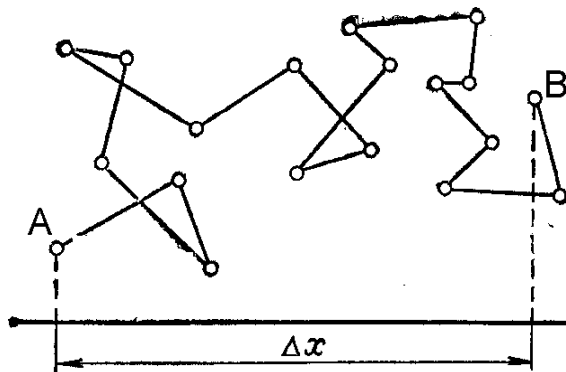


Рис.39. Схема броунівського руху однієї частинки

Переміщення частинки після кожного зіткнення досить незначне, тому для характеристики броунівського руху визначають зміщення частинки (Δ) в площині спостереження за час (τ).

- Дійсне переміщення частинки в просторі можна уявити у вигляді ламаної лінії, яка сполучає точки знаходження частинки в початковий і кінцевий моменти спостереження.
- Середнє значення квадрата зміщення пропорційне числу елементарних переміщень, а оскільки ці переміщення відбуваються за невеликі однакові проміжки часу, то

$$\Delta^2 = Q \cdot \tau. \quad (1)$$

Коефіцієнт Q у даному рівнянні залежить від:

- 1) інтенсивності теплового руху (середньої кінетичної енергії теплового руху молекул рідини, зіткнення яких з часточками приводить до броунівського руху);
- 2) в'язкості середовища, у якому відбувається цей рух.

Особливості дифузії. Дифузія – це довільний (самовільний) процес переміщення частинок під дією теплового руху (для колоїдних частинок – броунівського) у напрямку вирівнювання їх концентрацій по об'єму дисперсійного середовища.

Швидкість дифузії характеризується **першим законом Фіка**: у процесі дифузії здійснюється перенесення речовини у напрямку координати (X) пропорційне градієнту концентрації ($\frac{dc}{dx}$):

$$m_x = -D \frac{dc}{dx} S \tau, \quad (2)$$

де m_x – маса (кількість) перенесеної речовини, в молях; D – коефіцієнт дифузії, m^2/c або $m^2/\text{добу}$; $\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрації цієї речовини, S – площа поперечного перерізу, через яку дифундує речовина; τ – час, в секундах. Знак «мінус» означає що із збільшенням відстані (X) концентрація зменшується.

Коефіцієнт дифузії пропорційний рухливості, а відповідно, і швидкості частинок. Коефіцієнт дифузії характеризує здатність речовини до дифузії і описується рівнянням Енштейна

$$D = \frac{k \cdot T}{B}. \quad (3)$$

Для частинок, що мають майже сферичну форму $B = 6\pi \cdot r \cdot \eta$

$$\text{Звідси } D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot r \cdot \eta}, \quad (4)$$

B – коефіцієнт тертя; r – радіус частинок, що здійснюють броунівський рух.

Вираз, що встановлює зв'язок між коефіцієнтом дифузії, в'язкістю дисперсійного середовища, температурою і розміром частинок – це **математичний вираз закону дифузії Енштейна** (1905р.): коефіцієнт дифузії прямо пропорційний температурі та обернено пропорційний розміру частинок, що дифундують і в'язкості середовища.

Дифузія в колоїдних розчинах. Розглянуті рівняння належать до дифузійних процесів в істинних розчинах. Для встановлення закономірностей дифузійних процесів в колоїдних розчинах **Енштейн і Смолуховський** розробили незалежно один від одного рівняння залежності зміщення частинок (Δ) від коефіцієнта дифузії (D): $\Delta = f(D)$. У їх роботах параметр (Δ) отримав назву **середньоквадратичне зміщення (зсув) частинки**. Для частинок, які мають майже сферичну форму

$$\Delta^2 = 2 \cdot D \cdot \tau \quad \text{або} \quad \Delta = \sqrt{2 \cdot D \cdot \tau} \quad (5)$$

де τ – час, за який зсування частинок становить величину Δ .

Це рівняння є математичним виразом **закону броунівського руху Енштейна-Смолуховського** (1905 р.): при випадковому переміщенні середнє зміщення частинки в одному напрямку прямо пропорційне кореню квадратному від часу переміщення.

$$\Delta^2 = 6 \cdot D \cdot \tau, \quad \text{або} \quad \Delta = \sqrt{6 \cdot D \cdot \tau}. \quad (6)$$

Осмотичний тиск у колоїдних системах. Хаотичний рух молекул приводить до рівномірного розподілу компонентів у системі. Якщо між розчинником (дисперсійним середовищем) і розчином або між двома розчинами різної концентрації помістити напівпроникну перегородку (мембрану), то надлишкова кількість проникнень молекул з боку розчинника або менш концентрованого розчину утворює на мембрані осмотичний тиск, що описується **рівнянням Вант-Гоффа**:

$$P_{\text{осм}} = C_n \cdot R \cdot T = \frac{m}{MV} \cdot R \cdot T. \quad (7)$$

Рівняння справедливе і **для колоїдних розчинів**, якщо прийняти, що

$$M = m_0 N_A \quad (8)$$

(M -молекулярна маса, m_0 -маса однієї частини; $N_A = 6,02 \cdot 10^{26}$ частинок).

$$P_{\text{осм}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{m_0 \cdot N_A \cdot V} = \nu \cdot K \cdot T \quad (9)$$

$\frac{m}{m_0 \cdot V} = \nu$ – кількість частинок в одиниці об'єму (чисельна концентрація частинок);

$\frac{R}{NA} = K$ – стала Больцмана

Для лізолів характерний низький і непостійний осмотичний тиск, який майже неможливо виміряти. Це пов'язано з великою масою частинок і їх малою концентрацією. На величину осмотичного тиску колоїдних розчинів впливає наявність у них незначних кількостей низькомолекулярних домішок. Осмотичний тиск зумовлений наявністю домішок у 100 разів більший, ніж осмотичний тиск зумовлений наявністю колоїдних частинок.

Отже: 1) у процесі очищення колоїдних розчинів їх осмотичний тиск зменшується і стає дуже малим; 2) осмотичний тиск визначається концентрацією частинок і не залежить від їх природи та розміру (навіть при однаковій масовій концентрації розчинів кількість частинок в одиниці об'єму колоїдного розчину набагато менша, ніж в істинному розчині).

Непостійність (нестійкість) осмотичного тиску в колоїдних розчинах пов'язана з їх агрегацією. Коагуляція (злипання) частинок приводить до різкого падіння осмотичного тиску, а розпад агрегатів – до різкого зростання. Тому, осмотичний тиск і пов'язані з ним зниження точки замерзання і підвищення точки кипіння дуже малі в колоїдних розчинах.

2. Седиментація. Седиментаційна стійкість.

Хаотично переміщуючись під впливом теплового руху частинки дисперсної фази зазнають дії сил гравітації, а тому повинні або:

- 1) *осідати* (якщо $\rho > \rho_0$), ρ – густина частинок, ρ_0 – густина середовища;
- 2) *спливати* (якщо $\rho < \rho_0$).

Процес осадження частинок (з великою масою) – **седиментація** викликає дифузію, що намагається вирівняти концентрацію по всьому об'єму. Якщо седиментаційні та дифузійні процеси однакові, то встановлюється рівноважний але нерівноцінний розподіл частинок по висоті розчину – **седиментаційно-дифузійна рівновага**.

Здатність будь-якої системи зберігати рівномірний розподіл частинок по об'єму називається **седиментаційною (кінетичною) стійкістю**. Вона характеризує **вільнодисперсні системи**, у яких кожна частинка хаотично рухається внаслідок броунівського руху.

Найбільш поширеним та найбільш простим методом, за допомогою якого можна визначити дисперсність речовин, є седиментаційний аналіз.

Принцип седиментаційного аналізу полягає у вимірюванні швидкості осідання частинок, зазвичай у різнному середовищі. За знайденою швидкістю можна легко розрахувати розміри частинок і підрахувати їхню питому поверхню.

В основу седиментаційного аналізу покладено рівняння

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(\rho - \rho_0)g}}, \quad (10)$$

яке виведене з умови рівномірного осідання частинок дисперсної фази і дисперсійному середовищі за умови рівноваги гравітаційної сили та сили тертя, де r – еквівалентний радіус сферичної частинки;

ρ і ρ_0 – густина дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно;

η – в'язкість дисперсійного середовища;

g – прискорення сили земного тяжіння;

U – швидкість седиментації, яка рівна

$$U = \frac{H}{\tau}, \quad (11)$$

де H – шлях, який долає дисперсна частинка за час τ .

У монодисперсній системі всі частинки осідають з однаковою швидкістю, тому залежність P від τ має лінійний характер (рис. 40). Точка B на рис. 6 відповідає часу, за який частинка проходить шлях τ . За цей час осідають всі частинки і подальшого накопичення осаду вже не буде.

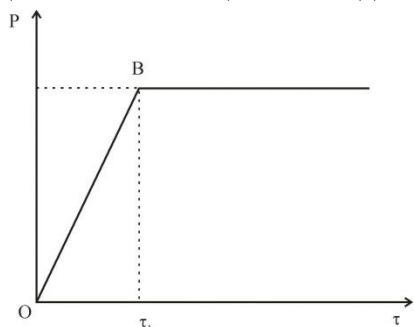


Рис. 40. Залежність маси частинок, що осіли від часу для монодисперсної системи.

Для полідисперсної системи, тобто системи, яка складається з великої кількості фракцій частинок, графік седиментації має вигляд ламаної із безліччю точок перегину (рис. 41). Таку лінію називають кривою седиментації.

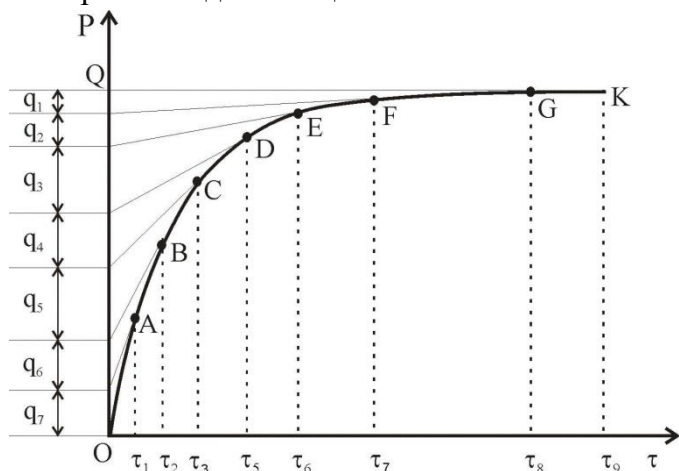


Рис. 41. Седиментаційна крива полідисперсної системи.

За часом осідання найбільших і найменших частинок розраховують їхні радіуси; на кривій седиментації обирають декілька точок (B, C, D, E, F, G) і розраховують радіуси частинок, що повністю осіли за відповідний час ($\tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6, \tau_7, \tau_8$). У кожній із обраних точок проводять дотичні до перетину із віссю ординат. Відрізок q_1 відповідає масі фракції частинок з найменшими радіусами, а q_7 – масі фракції частинок з найбільшими радіусами. Якщо відрізок OQ прийняти за 100%, то із величин відрізків можна розрахувати відсотковий вміст кожної фракції частинок, як відношення маси фракції до суми мас усіх фракцій, що входять до складу дисперсної системи.

За результатами розрахунків будують інтегральну та диференціальну криві розподілу частинок за розмірами.

Інтегральна крива будується в координатах $Q, \% - r$. Розглянемо побудову інтегральної кривої (рис. 42). На осі ординат відкладають Q_i всіх фракцій з розміром частинок r_1, r_2 і т.д. до $r_{\text{макс}}$, а на осі абсцис відповідні радіуси фракцій частинок. Тобто для r_1 відкладають відсотковий вміст фракції з найменшими розмірами частинок Q_1 , для r_2 на осі ординат відкладають суму відсоткових вмістів фракцій Q_1 і Q_2 і т.д.

На основі інтегральної кривої будують диференціальну криву розподілу частинок за розмірами в координатах $\Delta Q/\Delta r - r$ (рис. 43).

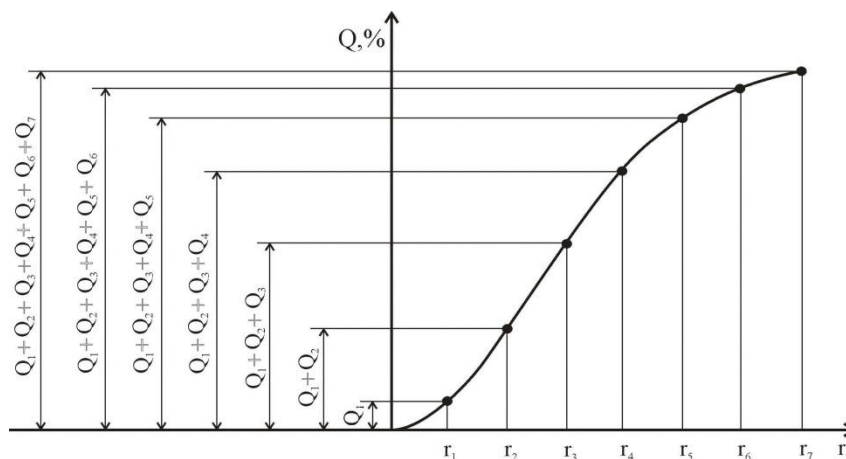


Рис. 42. Побудова інтегральної кривої розподілу частинок за розмірами на основі даних седиментаційного аналізу.

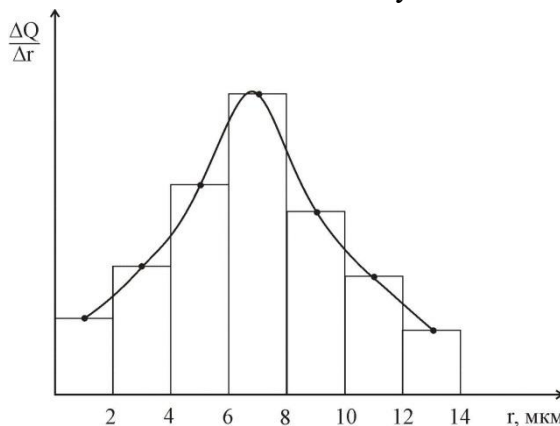


Рис. 43. Диференціальна крива розподілу частинок за розмірами.

Для побудови кривої обчислюють із інтегральної кривої величини приросту відсоткового вмісту частинок ΔQ через рівні інтервали радіусів (через 1, 2, 5 мкм або вибирають інший інтервал залежно від результатів експерименту). Потім обраховують величини $\Delta Q/\Delta r$ і відкладають їх залежно від радіусу частинок у вигляді прямокутників. Основа прямокутника дорівнює Δr , а його висота – $\Delta Q/\Delta r$. Площа кожного такого прямокутника відповідає масовому вмісту кожної фракції. Плавною кривою сполучають середини прямокутників і отримують диференціальну криву розподілу частинок за розмірами. Максимум на кривій розподілу відповідає радіусу частинок, відсотковий вміст яких в даній системі є найбільшим.

3. Оптичні властивості дисперсних систем.

Оптичні властивості дисперсних систем зумовлені їх основними ознаками: дисперсністю та гетерогенністю. При проходженні світла крізь дисперсну систему спостерігаються такі вища:

- заломлення світла;
- розсіювання світла;
- відбивання світла;
- поглинання світла.

Переважає якогось із цих явищ залежить від довжини хвилі падаючого світла та розміру завислих частинок. Наприклад, якщо розмір частинок набагато менший від довжини хвилі, то відбувається проходження світла через розчин без затримки (істинні розчини, гази). Якщо розмір частинок перевищує довжину хвилі видимої частини спектра, то відбувається відбивання світла від поверхні частинок (грубодисперсні системи). Якщо розмір частинок суміжний з довжиною хвилі, то характерне розсіювання світла (високодисперсні золі).

Якщо розглядати будь-який безбарвний золь, при пропусканні через нього світла, то він набуває червоно-жовтий або фіолетово-синій відтінок (рис.44).

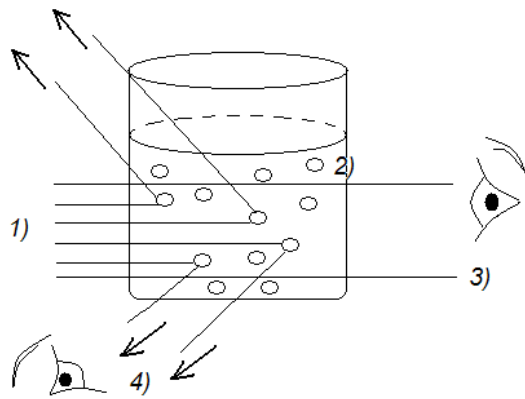


Рис.44. Проходження світла через колоїдний розчин

1) пучок світла (світлові промені); 2) колоїдний розчин (безбарвний золь); 3) прямо (червоно-жовтий відтінок); 4) збоку (фіолетово-синій відтінок).

Це пов'язано з тим, що колоїдні частинки мають діаметр менший половини довжини світлової хвилі ($d = 1/2 \lambda$). Тому при проходженні світла довгохвильові промені (червоні і жовті) огинають колоїдні частинки і проходять далі, а короткохвильові (фіолетові і сині) затримуються колоїдними частинками і розсіюються. Відповідно, якщо дивитися на золь прямо, то в око потрапляють промені з великою довжиною хвилі і колоїд набуває червоно-жовтого відтінку; а якщо – збоку, то в око потрапляють промені з короткою довжиною хвилі і колоїд набуває фіолетово-синій відтінок. Тобто, колоїдні частинки настільки малі, що не затримують довгохвильові промені, і настільки ж великі, що здатні затримувати і розсіювати коротко хвильові промені.

Явище розсіювання світла при пропусканні світлового пучка називається опалесценцією. Причиною опалесценції є дифракція світла.

З явищем опалесценції тісно пов'язане явище Фарадея-Тіндаля, що також є специфічним саме для колоїдних розчинів. Його зручно спостерігати на темному фоні при припусканні пучка світла через золь збоку. При цьому виникає каламуть, яка світиться. Істинні розчини такого ефекту не дають, тому за допомогою експерименту можна встановити чи є розчин колоїдним чи істинним.

Якщо ж перед золем по ходу світлових променів поставити двовипуклу лінзу, то світло переломлюється і проходить через колоїдний розчин у вигляді каламутного конуса, який світиться. Тому це явище ще називають конусом Фарадея-Тіндаля (рис.45).

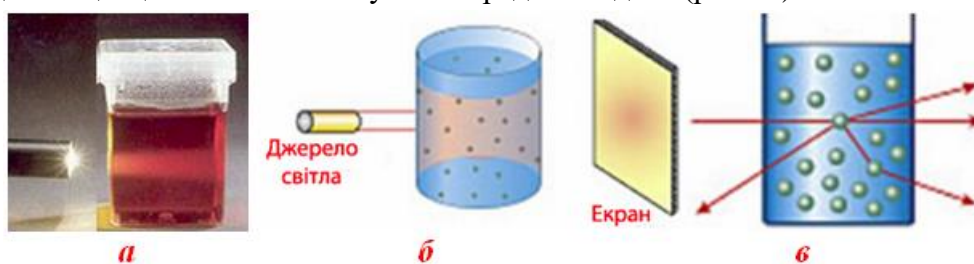


Рис.45. Конус Тіндаля.

Розсіювання світла, яке є найхарактернішим оптичним явищем для колоїдних розчинів, вперше описав **М.Фарадей** (1857р.). При вивченні світлорозсіювання для сферичних частинок **Д.Релей** (1871р.) одержав рівняння, що зв'язує інтенсивність падаючого світла і розсіяного під кутом 90° .

$$I_p = I_o 24 \pi^3 \frac{v V^2}{\lambda^2} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (12)$$

I_p – інтенсивність розсіяного світла; I_o – інтенсивність падаючого світла; v – кількість частинок в одиниці об'єму; V – об'єм однієї частинки; λ – довжина хвилі падаючого світла; n_1 і n_0 – показники заломлення відповідно до дисперсної фази і дисперсійного середовища.

З рівняння Релея можна зробити такі висновки:

1. Інтенсивність розсіювання світла прямо пропорційна кількості колоїдних частинок в одиниці об'єму – концентрації золю. При досить великих концентраціях буде проходити відбивання світла.

2. Інтенсивність розсіювання світла прямо пропорційна квадрату об'єму частинок або шостому степеню їх лінійних розмірів (r^6). Тому зменшення об'єму частинок сприяє зменшенню світлорозсіювання: чим вища дисперсність золю, тим менше він розсіює світло.

3. Чим більший показник заломлення дисперсної фази (n_1) відрізняється від показника заломлення дисперсійного середовища (n_0), тим більше світлорозсіювання.

4. Інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна до довжини хвилі падаючого світла в четвертому степені. Якщо джерело падаючого світла містить хвилі різної довжини (біле світло), то найбільш сильно розсіюватимуться найкоротші хвилі. Тому розсіяне світло від джерела білого світла буде мати синій (блакитний) відтінок.

Рівняння Релея можна застосувати тільки для вивчення розсіювання світла у колоїдних системах ($a = 40-50$ нм), для грубодисперсних систем – воно не придатне. **Рівняння Релея** дає змогу за експериментальними даними визначити розмір колоїдних частинок (V і r), якщо відома концентрація частинок і навпаки.

Залежність інтенсивності світлорозсіювання від довжини хвилі використовують у світловій сигналізації. **Наприклад, синє світло** найбільше розсіюється, тому для світломаскування застосовують сині лампи. **Червоне світло** розсіюється дуже мало, тому для позначення небезпечних місць, сигналізації застосовують червоні лампи.

Предмет аналітичної хімії

1. Мета та завдання аналітичної хімії;
2. Класифікація методів якісного аналізу;
3. Методи проведення та вимоги до реакцій в якісному хімічному аналізі;
4. Хімічні реактиви;
5. Обладнання і техніка виконання якісного аналізу.

1. Мета та завдання аналітичної хімії

Аналітична хімія – це наука про методи визначення складу і структури хімічних систем (індивідуальних речовин, їх сумішей або будь-якого матеріалу). Склад речовин і матеріалів має якісну і кількісну характеристики, які можна виявити за допомогою методів аналітичної хімії – якісного та кількісного аналізу.

Аналітична хімія має велике наукове значення, саме за допомогою даних якісного та кількісного аналізу були сформульовані основні стехіометричні закони хімії, встановлені атомні маси елементів, хімічні формули речовин та хімічних сполук.

Не менш важливе і практичне значення аналітичної хімії – можливість здійснювати санітарний контроль за станом ґрунтів, водойм, повітря, продуктів харчування, питної води, проводити експертизу товарів та сировини на відповідність сертифікатам якості, у харчовій галузі промисловості, як і у багатьох інших галузях, аналітичними методами здійснюють контроль якості сировини та виготовленої продукції.

Якісний аналіз дозволяє встановити, із яких хімічних елементів складається речовина, які йони, групи атомів, або молекули входять до її складу. З якісного аналізу починають дослідження будь-якої невідомої або синтезованої речовини.

Кількісний аналіз – сукупність хімічних і фізичних методів визначення відносної кількості елементів, йонів чи хімічних сполук у досліджуваній речовині.

Під час виробництва продовольчих та непродовольчих товарів методики та методи якісного і кількісного аналізу, застосовуються:

- для виявлення, елементів (йонів), функціональних груп, речовин в складі сировини з метою оцінки відповідності товарів ТУ та ДСТУ, відповідно до яких вони виготовляються;
- для контролю за протіканням технологічного процесу з метою попередження браку, причиною якого часто є небажані домішки у вихідній сировині;
- для вивчення властивостей сировини та матеріалів, з метою правильної організації зберігання та транспортування товарів тощо.

У сучасних лабораторіях все ширше застосовують фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, для яких притаманна точність, чутливість, відтворюваність та швидкість отримання результатів. Вибираючи метод кількісного визначення, враховують необхідну точність результатів, швидкість виконання аналізу, а в разі масових визначень — доступність і вартість застосовуваних реактивів. Тому у практиці контрольно-аналітичних і заводських лабораторій ще широко використовують класичні хімічні методи аналізу.

2. Класифікація методів якісного аналізу

Якісний аналіз можна здійснювати або за допомогою хімічних реакцій, або використовуючи фізичні властивості складових речовини. Тому методи якісного аналізу поділяють на:

– **хімічні** – ґрунтуються на проведенні хімічних реакцій, які супроводжуються характерними зовнішніми ознаками – утворенням осаду, зміною кольору, появою запаху.

Хімічний аналіз може проводитись як «мокрим» способом (реакції проводяться у розчині), так і «сухим» способом – пірохімічні реакції забарвлення полум'я (наприклад, йони K^+ забарвлюють полум'я у фіолетовий колір) або забарвлення «перлів» (на платиновій дротинці в полум'ї пальника стоплюють зразок речовини з бурою, при цьому утворюється кулька, так званий «перл», за її забарвленням виявляють йони, що містились у зразку речовини).

– **фізичні** – ґрунтуються на спостереженні різних фізичних властивостей досліджуваної речовини, так *спектральний метод* заснований на дослідженні спектрів поглинання або випромінювання речовини, яку аналізують, *люмінесцентний метод* – на здатності речовини світитися в ультрафіолетовому випромінюванні. Ці методи не потребують проведення хімічних реакцій.

– **фізико-хімічні (або інструментальні)** – засновані на вимірюванні певних фізичних властивостей речовин (оптичної густини, сорбційних властивостей, питомої електропровідності) у процесі хімічної реакції, наприклад, *спектрофотометрія, кондуктометрія, хроматографія та ін.*

3. Методи проведення та вимоги до реакцій в якісному хімічному аналізі

Для хімічного аналізу можна брати більші або менші кількості речовин, що досліджуються. Залежно від цього розрізняють *макроаналіз* (макрометод) – використовується для аналізу 0,1-1 г речовини, такий аналіз виконується у пробірках, *напівмікроаналіз* (напівмікрометод) – використовується 0,01 - 0,1 г речовини, виконується у звичайних або мікропробірках, *мікроаналіз* (мікрометод) – використовується не більше 0,01 г речовини, такий аналіз можна виконувати краплинним способом на смужках фільтрувального паперу або годинниковому склі (можна виконувати аналіз на поставленій догори дном колбі або стакані). Оскільки зовнішній ефект реакції не залежить від кількості взятої речовини для дослідження, то в більшості випадків користуються напівмікрометодом. Іноді треба дослідити якісний і кількісний склад речовини при незначній її кількості. У таких випадках застосовують *ультрамікроаналіз*, коли для аналізу беруть дуже малу кількість речовини, а зовнішній ефект реакції спостерігають під мікроскопом.

Хімічні реакції, які застосовують в якісному хімічному аналізі повинні мати характерні зовнішні ознаки, тобто володіти так званим аналітичним ефектом. Реакції, які супроводжуються зовнішніми ознаками, називають *аналітичними* або *якісними*. Якісні реакції за допомогою яких можна визначити певний йон або речовину, відрізнити цей йон чи речовину від інших називають *індивідуальними* або *характерними*. Однак для виявлення певного йону за допомогою характерної для нього реакції, цей йон необхідно відокремити від інших йонів розчину, оскільки сторонні йони можуть заважати виявленню, утворюючи осад, забарвлення і маскуючи таким чином характерні зовнішні ознаки індивідуальної реакції на йон, який виявляють.

Є реакції, проведенню яких не заважають сторонні йони. Такі реакції називаються *специфічними*, але таких реакцій дуже мало. Наприклад, специфічною є характерна реакція на Fe^{3+} -йон – взаємодія з калій гексаціанофератом (II) у слабкислому середовищі. При цьому утворюється темно-синій осад берлінської блакиті:



Реакції, які дають однаковий аналітичний ефект з декількома йонами називаються *вибірковими* або *селективними*. Наприклад, Cl^- -іони, утворюють білий осад з Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} -іонами. До селективних відносяться так звані групові реакції, які призначені для виявлення певної групи йонів.

До важливих умов, необхідних для виконання характерної реакції, також відносяться:

- кислотність середовища, наприклад, осад, які розчиняються в кислотах і лугах можна одержати лише в нейтральному середовищі;
- температура розчину;
- концентрація йону, достатня для його виявлення в розчині.

З останньою умовою пов'язана *чутливість* хімічної аналітичної реакції, адже чим меншу кількість речовини можна виявити за тією або іншою реакцією, тим вона чутливіша. Найменшу кількість речовини або йонів, яку можна виявити за допомогою тієї чи іншої реакції за певних умов, називають *відкриваємим мінімумом*. Ця величина є дуже малою і виражається у мікрограмах (мкг) і звичайно позначається грецькою літерою : $1 = 1\text{мкг} = 10^{-6}\text{г}$.

Чутливість реакції характеризують не лише абсолютною кількістю речовини, а й значенням концентрації йону або речовини в розчині.

Найменша концентрація речовини або йону в розчині, при якій їх ще можна виявити за даною реакцією, називається *граничним розведенням*. Граничне розведення – відношенням одиниці маси речовини або йонів (г) до об'єму розчинника (см^3).

4. Хімічні реактиви

Речовини, за допомогою яких виявляють йони, називають *реактивами*.

Для правильності результатів якісного і кількісного аналізу дуже важливе значення має чистота реактивів. Виготовлення абсолютно чистих реактивів, які позбавлені сторонніх домішок, потребує затрат коштів та часу. Звичайно хімічні реактиви містять певну кількість сторонніх речовин, тому треба звертати увагу на сортність (кваліфікацію) реактиву. Залежно від ступеня очистки реактиви поділяються на *технічні (т.)*, *чисті (ч.)*, *чисті для аналізу (ч.д.а.)*, і *хімічно чисті (х.ч.)*. Технічні реактиви не можна застосовувати для хімічного аналізу, бо вони мають відносно велику кількість домішок. У реактивах останніх трьох марок вміст домішок незначний. Для навчальних аналітичних визначень звичайно використовуються реактиви «чисті», у деяких випадках «ч.д.а.». Хімічно чисті реактиви застосовуються під час відповідальних аналітичних визначень.

З хімічними реактивами високої чистоти треба дуже обережно поводитись, щоб не допустити забруднень реактиву, які можуть спричинити неправильні результати аналізу. Тверді хімічні реактиви не можна брати руками або папером, а слід застосовувати фарфорові або пластмасові шпателі чи ложки. Склянки з концентрованими кислотами не можна закривати корком, тому що пара кислот руйнує їх, а самі кислоти при цьому забруднюються.

На банках з реактивами повинні бути добре прикріплені спеціальні етикетки, на яких зазначається назва реактиву, його кваліфікація, концентрація, іноді максимально допустимий вміст сторонніх домішок у препараті.

5. Обладнання і техніка виконання якісного аналізу

Для проведення хімічних реакцій використовують спеціальний хімічний посуд: звичайні пробірки й пробірки для центрифуг, скляні палички, стакани й колби, годинникові скельця, промивалки, лійки для фільтрування тощо.

Під час проведення аналітичних реакцій особливу увагу слід звертати на чистоту лабораторного посуду. Забруднення пробірки або колби певними хімічними речовинами може призвести до помилки при встановленні якісного складу досліджуваної проби. Хімічний посуд миють, користуючись йоржиком водою з водогону із додаванням соди. Сильно забруднений посуд потрібно мити розчинами кислот, лугів, а також хромовою сумішшю (5-6 г калій дихромату розтирають і змішують з 200 см^3 концентрованої сульфатної кислоти). Вимитий посуд кілька разів споліскують водопровідною водою, споліскують внутрішні стінки дистильованою водою і ззовні насухо витирають рушником або залишають для висихання в перевернутому положенні.

Макрометодом усі хімічні реакції проводять у звичайних пробірках, куди наливають 1-2 см^3 досліджуваного розчину і приблизно стільки ж реактивів, та спостерігають ефект реакції. Для фільтрування використовують звичайні лійки.

Для проведення аналізу *напівмікрометодом* беруть звичайні або центрифужні пробірки. Для виявлення окремих йонів у пробірку вносять 2-3 краплі досліджуваного розчину і таку саму кількість реактиву. Розчини вносять спеціальними капілярними піпетками місткістю 1-2 см³ з гумовими У тонкому капілярі піпетки розчин швидко випаровується і сухі солі забивають капіляр. Тому після кожного використання піпетку слід добре промити водою, в неробочому стані піпетки найкраще зберігати в стакані з водою.

При виконанні аналізу *напівмікрометодом* тверді осадки відділяють від розчину центрифугуванням, використовуючи електричну центрифугу. Пробірку після проведення в ній реакції осадження вміщують у гніздо центрифуги. Рівень розчину в ній має бути на 6-8 мм нижче краю пробірки. У протилежне гніздо центрифуги для рівноваги обов'язково вміщують другу пробірку з водою, причому вага обох пробірок повинна бути приблизно однаковою. При порушенні цього правила центрифуга швидко псується. Тривалість центрифугування кристалічних осадків становить 1-2 хв (при швидкості обертання 1000 об/хв), аморфних – 2-3 хв при швидкості обертання до 2000 об/хв. Швидкість обертання центрифуги нарощують або зменшують поступово, не допускають різких змін обертання, щоб не зіпсувати центрифугу.

Після центрифугування прозорий розчин (центрифугат) відділяють від осаду **декантацією** – простим зливанням в іншу пробірку. Можна відібрати розчин капілярною піпеткою.

Розчини в пробірках нагрівають на спеціальних водяних банях. Водяну баню можна також використовувати для випарювання розчинів. Випарювання до сухого вигляду виконують у фарфоровій чашці, нагріваючи її в полум'ї газового пальника. Якщо суху речовину потрібно розтерти на порошок, для цього застосовують ступку з товкачиком.

Для проведення *мікроаналізу* краплинним методом беруть краплю досліджуваного розчину, наносять її на клаптик фільтрувального паперу, годинникове скло або фарфорову пластинку із заглибленням і додають краплю реактиву, замість годинникового скла можна застосувати дно перевернутої догори склянки. При використанні фільтрувального паперу для проведенні кольорової характерної реакції краплинним методом, на папері з'явиться забарвлена пляма, навколо якої розміщена волога зона безбарвного розчину. Завдяки капілярно-адсорбційним властивостям фільтрувального паперу, ближче до центру забарвленої плями розміщуються найменш розчинні сполуки.

При проведенні реакцій осадження, слід приливати розчин осаджувача в певному надлишку. Щоб перевірити повноту осадження, після центрифугування до прозорого розчину над осадом додають ще кілька крапель осаджувача, якщо осадження відбулося повністю, розчин над осадом залишиться прозорим. Осад треба добре відмити від речовин, які містяться в розчині. Для цього основну частину розчину зливають, потім у пробірку наливають води або іншої промивної рідини і перемішують осад складною паличкою. Розчин знову центрифугують, після чого зливають промивну рідину. Описану операцію повторюють ще 2-3 рази. Часто до промивної рідини додають надлишок осаджувача. Так, при промиванні сульфідів металів застосовують розчин амоній нітрату або амоній хлориду з добавкою амонію сульфідіду або насичений сірководнем.

Системи якісного аналізу катіонів та аніонів

1. Сульфідна система аналізу катіонів;
2. Кислотно-лужна система аналізу катіонів;
3. Класифікація аніонів;
4. Систематичний та дробний хід аналізу;
5. Чутливість хімічної реакції та методи її підвищення.

1. Сульфідна система аналізу катіонів

За цією системою катіони поділяються на п'ять аналітичних груп у залежності від розчинності їх сульфідів, карбонатів і хлоридів.

Реагент, за допомогою якого можна відділити певну групу йонів від інших, називається *груповим реагентом*.

За сульфідною систематикою катіонів до *першої аналітичної групи* відносяться катіони Na^+ , K^+ , NH_4^+ і Mg^{2+} . Ця група катіонів не має групового реагенту. Кожен катіон цієї групи виявляється своїми характерними реакціями, які виконуються в певній послідовності.

До *другої аналітичної групи* відносяться катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Вони осаджуються груповим реагентом – амоній карбонатом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в амоніачному буферному розчині у вигляді нерозчинних у воді карбонатів MeCO_3 . Катіони цієї аналітичної групи не осаджуються $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ і H_2S .

До *третьої аналітичної групи* відносяться катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} та інші. Вони осаджуються з нейтральних чи лужних розчинів ($\text{pH}=7\dots 9$) груповим реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ у вигляді нерозчинних у воді сульфідів і гідроксидів. Катіони цієї групи не осаджуються в кислих розчинах H_2S .

До *четвертої аналітичної групи* відносяться катіони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} і інші. Всі катіони четвертої групи осаджуються H_2S в кислому середовищі при $\text{pH}=0,5$ у вигляді сульфідів, які практично нерозчинні у воді і в розведених мінеральних кислотах. Груповим реагентом є H_2S у середовищі хлоридної кислоти.

До *п'ятої аналітичної групи* катіонів відносяться йони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} та інші. Груповим реагентом є розчин хлоридної кислоти з молярною концентрацією еквівалента речовини HCl 2 моль/дм³. Відповідні хлориди малорозчинні у воді і в розведених кислотах.

Сульфідна система аналізу катіонів є класичною, але, разом з тим, має суттєві недоліки.

Розчинність сульфідів деяких катіонів третьої і четвертої аналітичних груп має близькі значення, тому розділення катіонів не повне.

Осадження катіонів четвертої аналітичної групи у вигляді сульфідів часто супроводжується співосадженням катіонів третьої групи.

Для проведення повного аналізу за цією системою витрачається багато часу (до 25-30 годин)

Для аналізу застосовується дуже токсичний H_2S . Для роботи з ним треба спеціально обладнане приміщення.

2. Кислотно-лужна система аналізу катіонів

За цією системою катіони поділяються на шість аналітичних груп за відношенням їх до хлоридної і сульфатної кислот, до розчинів лугів і амоніаку.

До *першої аналітичної групи* відносяться катіони Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

Групового реагенту ця група катіонів не має.

До *другої аналітичної групи* відносяться катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Груповим реагентом є розчин хлоридної кислоти ($c(\text{HCl}) = 2$ моль/дм³).

Під дією групового реагенту утворюються малорозчинні у воді і в розбавлених кислотах відповідні хлориди. $DP(\text{AgCl})=1,78 \cdot 10^{-10}$; $DP(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)=1,3 \cdot 10^{-18}$; $DP(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Найбільш розчинний плумбум хлорид добре розчиняється в гарячій воді і в такий спосіб може бути відділений від інших хлоридів цієї групи.

До *третьої аналітичної групи* відносяться катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , а також і Pb^{2+} . Груповим реагентом є розчин сульфатної кислоти ($c(H_2SO_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$). Катіони цієї групи осаджуються у вигляді малорозчинних у воді і кислотах сульфатів. $DP(BaSO_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$; $DP(SrSO_4)=3,2 \cdot 10^{-7}$; $DP(CaSO_4)=2,5 \cdot 10^{-5}$; $DP(PbSO_4)=1,6 \cdot 10^{-8}$.

До *четвертої аналітичної групи* відносяться катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , As^{III} , As^V , Sb^{III} . Груповим реагентом є надлишок розчину NaOH або KOH. Гідроксиди цих елементів амфотерні, розчиняються в надлишку лугу з утворенням аніонів: $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(OH)_4]^-$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$ та інші, які при нагріванні дегідратуються; в розчині йони AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^{2-} , SnO_2^{2-} та інші.

До *п'ятої аналітичної групи* відносяться катіони Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^V . Груповим реагентом є надлишок водного розчину амоніаку з масовою часткою NH_3 у розчині 25%. Під дією групового реагенту утворюються відповідні гідроксиди, нерозчинні у надлишку лугу. В осад випадають $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $HSbO_2$, $HSbO_3$. $DP(Mg(OH)_2)=7,1 \cdot 10^{-12}$; $DP(Fe(OH)_2)=7,2 \cdot 10^{-16}$; $DP(Mn(OH)_2)=1,9 \cdot 10^{-13}$; $DP(Fe(OH)_3)=3,2 \cdot 10^{-40}$; $DP(Bi(OH)_3)=4,3 \cdot 10^{-31}$.

До *шостої аналітичної групи* відносяться катіони Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Груповим реагентом є водний розчин NH_3 масовою часткою NH_3 у розчині 25%. Під дією групового реагенту на розчин, що містить катіони цієї аналітичної групи, утворюються відповідні гідроксиди, малорозчинні у воді, але у надлишку амоніаку розчиняються з утворенням комплексних амоніакатів: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$.

3. Класифікація аніонів

Найбільш часто застосовується класифікація, за якою всі аніони поділяються на три аналітичні групи у залежності від розчинності їх солей Барію і Аргентуму.

До *першої аналітичної групи* відносяться аніони SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ та інші. Груповим реагентом на аніони цієї групи є розчин барій хлориду в нейтральному чи слабколужному розчині. Під дією групового реагенту утворюються практично нерозчинні у воді відповідні солі Барію. $DP(BaSO_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$; $DP(BaCrO_4)=2,3 \cdot 10^{-10}$; $DP(BaCO_3)=8,0 \cdot 10^{-9}$; $DP(Ba_3(PO_4)_2)=6,0 \cdot 10^{-39}$; $DP(BaC_2O_4)=1,7 \cdot 10^{-7}$; $DP(BaSO_3)=8,0 \cdot 10^{-7}$.

До *другої аналітичної групи* аніонів відносяться Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Груповим реагентом на аніони цієї групи є розчин $AgNO_3$ у присутності HNO_3 . При дії групового реагенту утворюються практично нерозчинні у воді і розбавленій нітратній кислоті відповідні солі Аргентуму. $DP(AgCl)=1,78 \cdot 10^{-10}$; $DP(AgI)=8,3 \cdot 10^{-17}$; $DP(AgBr)=5,3 \cdot 10^{-13}$; $DP(Ag_2S)=6,3 \cdot 10^{-50}$.

До *третьої аналітичної групи* відносяться аніони NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- . На аніони цієї групи групового реагенту немає. Всі солі Барію і Аргентуму з цими аніонами розчинні у воді.

4. Дробний і систематичний методи якісного аналізу

Якісне виявлення йонів у розчинах можна виконувати *дробним* і *систематичним* методами аналізу. *Дробний* метод полягає в тому, що кожний йон виявляють певними характерними реакціями в присутності всіх інших йонів. У дробному методі аналізу звичайно не дотримуються певної послідовності у виявленні окремих йонів. Наприклад, потрібно провести якісний аналіз розчину, в якому містяться катіони Купруму, Феруму (III) та Барію. Аналіз можна розпочати з виявлення йонів Купруму. Для цього на окрему пробу розчину діють надлишком розчину амоній гідроксиду. В присутності катіонів Купруму розчин забарвлюється в синій колір. При цьому катіони Феруму (III) та Барію не впливають на аналітичний ефект реакції. Для виявлення катіонів Феруму (III) на другу пробу розчину діють розчином амонію роданіду. Ознакою присутності Fe^{3+} є

утворення ферум (III) роданіду червоного кольору. Йони барію виявляють добавлянням розчину сульфатної кислоти. Продуктом цієї реакції є білий нерозчинний осад барію сульфату.

Дробний аналіз не завжди можна виконати так просто. Коли треба проаналізувати складні суміші, спочатку відділяють сторонні йони, які заважають виявленню. Треба добре знати властивості всіх йонів, присутніх у розчині, і характер взаємодії їх з реактивом, що застосовується для виявлення даного йону. Часто не вдається знайти такі реактиви, які були б специфічними для одного йону і не реагували б з іншими з утворенням продуктів реакції із схожими властивостями. У такому разі застосовують систематичний метод аналізу.

Систематичний аналіз полягає в тому, що складну суміш йонів спочатку розділяють за допомогою групових реактивів на кілька окремих груп. Потім у межах кожної з цих груп виявляють окремі йони певними характерними реакціями. Розділяють йони на групи і виявляють їх у кожній групі в цілком певній послідовності. Розділення йонів на групи в систематичному ході аналізу застосовується тільки при виявленні катіонів. Аналіз суміші аніонів проводиться за іншою схемою.

5. Чутливість аналітичних реакцій

Чутливість аналітичної реакції визначається найменшою кількістю речовини (йона), яку можна виявити за допомогою даного реагенту. Чутливість реакції може бути виражена через мінімум відкривання, граничну концентрацію, або граничне розведення, мінімальний об'єм гранично розведеного розчину, межу виявлення, показник чутливості.

Мінімумом відкривання називається найменша маса речовини (йона), яку при певних умовах можна відкрити за допомогою даного реагенту. Мінімум відкривання виражається в $мкг$ ($10^{-6}г$), $нг$ ($10^{-9}г$), $пг$ ($10^{-12}г$) речовини.

Гранична концентрація – відношення одиниці маси речовини, яку виявляють, до найбільшої маси розчинника, вираженої в тих же одиницях. Якщо розчинник – вода, то масу води, виражену в грамах, можна замінити числом кубічних сантиметрів її, оскільки густина води при температурах проведення таких вимірювань мало відрізняються від одиниці.

Величина, обернена граничній концентрації, називається *граничним розведенням розчину* або *чутливістю визначення*. Вона показує, в якому найбільшому об'ємі, вираженому в $см^3$, досліджуваного водного розчину міститься $1г$ речовини, яка визначається.

Мінімальний об'єм гранично розведеного розчину – об'єм досліджуваного розчину, який містить мінімум відкривання.

Межа виявлення – найменша маса речовини, яку можна виявити певною реакцією із заданою ймовірністю. Для впевненого виявлення ймовірність повинна дорівнювати одиниці. Тому практично користуються межею виявлення при ймовірності, що дорівнює одиниці. Це найменший вміст речовини, яку виявляють, при якому проявлення ефекту реакції настільки інтенсивне, що завжди одержують позитивний результат.

Відомі аналітичні реакції, за допомогою яких досягається межа виявлення $10^{-7}г$ речовини в $1см^3$ розчину.

Показник чутливості – від'ємний десятковий логарифм межі виявлення.

Чутливість реакції залежить від pH розчину, температури, йонної сили розчину, наявності конкурентних реакцій, методу і способу виконання виявлення речовини, об'єму розчину, який аналізується, і інших факторів. За чутливістю реакції можна приблизно визначити вміст речовини, яка виявляється, або її концентрацію в розчині.

Чутливість реакції може бути підвищена цілим рядом спеціальних прийомів: *випарювання* розчину збільшить концентрацію іонів, що виявляються; *екстрагування органічними розчинниками*; введення стороннього йону тощо.

Закономірності протікання реакцій у гомогенних системах

1. Теорія електролітичної дисоціації;
2. Стан сильних електролітів у розчинах;
3. Закон діючих мас;
4. Оборотні і необоротні хімічні реакції. Константа рівноваги.

1. Теорія електролітичної дисоціації

Теорія електролітичної дисоціації була сформульована в 1887 році шведським вченим Сванте Августом Арреніусом. У 1903 році Арреніус став першим шведським вченим, що отримав Нобелівську премію з хімії «як факт визнання особливого значення його теорії електролітичної дисоціації для розвитку хімії». Сутність теорії зводиться до наступних основних положень:

1. Електроліти (молекули солей, кислот і основ) при розчиненні їх у воді дисоціюють на іони, тобто розкладаються на позитивно і негативно заряджені частинки, які в розчині ведуть себе як самостійні одиниці.

2. Кількість + і – зарядів іонів рівні, тому розчин в цілому електронейтральний.

3. Процес дисоціації є оборотним, а це значить, що в розчині наряду з іонами присутні і недисоційовані молекули.

4. Важливою кількісною характеристикою розчинів електролітів є ступінь дисоціації (α), який характеризує рівноважний стан електроліту і визначається відношенням числа дисоційованих молекул електроліту до загального числа молекул у розчині.

$$\alpha = \frac{\text{число дис.молекул}}{\text{заг.число розч.молекул}} = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{заг}}} = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{заг}}}$$

Ступінь дисоціації α – величина безрозмірна. Ступінь дисоціації звичайно виражають в частках від 0 до 1 або в відсотках (%).

Грунтуючись на експериментально отриманих значеннях ступеня дисоціації, Арреніус поділив електроліти на 3 групи: сильні ($\alpha > 30\%$), слабкі ($\alpha < 5\%$), середньої сили ($30\% < \alpha < 5\%$). Різкої межі між цими категоріями провести неможливо.

До сильних електролітів були віднесені більша частина солей, які мають іонну кристалічну ґратку, розчинні у воді луги і сильні кислоти (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HI, HBr, HMnO₄, NaOH, KOH, Ba(OH)₂).

До слабких електролітів були віднесені майже всі органічні кислоти: формиатна HCOOH, ацетатна CH₃COOH, бензойна C₆H₅COOH та інші, неорганічні кислоти: ціанідна HCN, борна H₃BO₃, сульфідна H₂S, основа амоній гідроксид NH₄OH і солі, які мають ковалентні зв'язки: меркурій(II) ціанід Hg(CN)₂, меркурій(II) хлорид HgCl₂, кадмій хлорид CdCl₂, кадмій йодид CdI₂ та інші.

До електролітів середньої сили віднесені кислоти: фосфатна H₃PO₄, арсенатна(V) H₃AsO₄, хроматна(VI) H₂CrO₄, сульфатна(IV) H₂SO₃ і ряд інших сполук.

Теорія Арреніуса часто критикувалася вченими. У числі супротивників був і великий російський вчений Дмитро Іванович Менделєєв, творець фізико-хімічної теорії розчинів. Менделєєв різко критикував не тільки саму ідею Арреніуса про дисоціацію, але і чисто «фізичний» підхід до розуміння природи розчинів, що не враховує хімічних взаємодій між розчиною речовиною і розчинником (гідратації у разі води, або сольватації у загальному випадку). Теорія Арреніуса давала збої у разі концентрованих розчинів електролітів, оскільки не враховувала взаємодії між іонами (електростатичні взаємодії). Згодом І. А. Каблуков, В. А. Кістяківський, Г. Льюїс, П. Дебай і Е. Хюккель ввели поправки в теорію дисоціації, що враховують фактори міжйонної взаємодії. Погляди Менделєєва і Арреніуса були потім об'єднані в протонній теорії кислот і основ.

Положення теорії Арреніуса *про оборотність процесу дисоціації* справедливо тільки стосовно слабких електролітів.

2. Стан сильних електролітів у розчинах

Згідно з теорією Дебая і Хюккеля (1923 р.), сильні електроліти у водних розчинах повністю дисоціюють на іони незалежно від концентрації, тобто істинний ступінь дисоціації їх $\alpha = 1,0$ (100%).

Так як молекули в розчинах сильних електролітів відсутні (є тільки йони), то рівняння дисоціації сильних електролітів слідує записувати із знаком рівності, а не зворотності, наприклад:



Для електролітів розрізняють два види ступеня дисоціації: позірний та істинний.

Позірний ступінь дисоціації електролітів отримують у результаті безпосереднього вимірювання α (за виміром електропровідності, осмотичного тиску, пониження t° замерзання і підвищення t° кипіння).

Ступінь дисоціації електролітів має велике значення для аналізу, так як він характеризує хімічну активність відповідних речовин.

Безпосереднє вимірювання ступеня дисоціації сильних електролітів не завжди дає достовірний результат. Це можна пояснити тим, що йони є зарядженими частинки, які згідно з законом Кулона можуть взаємодіяти. Дія міжйонних сил зменшує рухливість йонів, що, відповідно, спотворює результати вимірювання електропровідності (електропровідність занижена) і створює ефект неповної дисоціації електроліту. Міжйонні сили не тільки знижують електропровідність розчинів, але і впливають на осмотичний тиск, на температуру замерзання і кипіння розчинів, за величиною яких визначають ступінь дисоціації.

Таким чином, вплив міжйонних сил в розчинах електролітів не дає можливості правильно оцінювати їх істинні фізичні і хімічні властивості на основі експериментальних даних.

Для оцінки послаблених можливостей іонів до хімічних реакцій, викликаних електростатичною взаємодією іонів, в наш час користуються терміном «активна» концентрація іона, під якою розуміють не істинну, а ту концентрацію іона, яка відповідає його діючій концентрації, тобто, яка обумовлює властивості іонів, що спостерігаються експериментально.

Діючу (активну) концентрацію іона для скорочення називають активністю і виражають в моль/дм³.

Співвідношення між активною концентрацією та істинною:

$$a = f \cdot c,$$

де f – коефіцієнт пропорційності, який враховує взаємодію даного йона з навколишнім середовищем (коефіцієнт активності).

Якщо вміст іонів виражений моляльністю (у фізичної хімії), то коефіцієнт активності позначають *грецькою* буквою γ (*гамма*).

Коефіцієнт активності f менший за 1 і лише за дуже великого розбавлення, коли сили взаємодії між йонами наближається до 0, $f \rightarrow 1$.

Мірою електростатичної взаємодії між всіма йонами в розчині є *іонна сила розчину* (μ), яка визначається за формулою, запропонованою Льюїсом і Ренделом:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2),$$

де c_1, c_2, \dots, c_n – моляльні концентрації окремих йонів у розчині. Для розбавлених розчинів і розрахунків, що не потребують більшої точності, моляльну концентрацію можна вважати рівною молярній, тобто «с» виражати в моль/дм³. Молярну концентрацію «с» для сильних електролітів обчислюють припускаючи, що електроліти дисоціюють повністю.

Йонну силу розчину можна розрахувати наступним чином:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i \cdot z_i^2$$

Таким чином, іонна сила рівна півсумі добутку концентрацій йонів та квадратів їх зарядів.

Для обчислення активної концентрації іонів у розчині необхідно знати коефіцієнти активності, а для визначення коефіцієнтів активності f необхідно знати іонну силу μ .

В наш час для аналітичних обчислень користуються таблицею наближених значень коефіцієнтів активності. Ці коефіцієнти активності визначені експериментально.

Із цієї таблиці видно, що **коефіцієнти активності іонів однієї і тієї ж величини заряду однакові для всіх розбавлених розчинів, які мають однакову іонну силу** – це і є закон іонної сили, сформульований Льюїсом і Рендалом.

Коефіцієнти активності f для проміжних значень іонної сили μ знаходять шляхом інтерполяції, наприклад за пропорцією:

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{f_1 - f_2} = \frac{\mu_1 - \mu_x}{f_1 - f_x}$$

Однак закон іонної сили виконується лише для дуже розбавлених водних розчинів з μ не $> 0,2$.

У тих випадках, коли потрібні більш точні обрахунки, коефіцієнти активності можуть бути обчислені за допомогою рівняння, виведеного в теорії сильних електролітів Дебая-Хюккеля.

$$-\lg f = \frac{0,5z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Цей вираз справедливий при концентраціях в інтервалі 0,05–0,5 моль/дм³.

Для більш розбавлених розчинів залежність між f і μ має спрощений вигляд:

$$-\lg f = 0,5z^2 \sqrt{\mu},$$

де z – заряд досліджуваного йона.

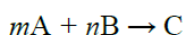
3. Закон діючих мас

Хімічні реакції протікають з певною швидкістю. Деякі реакції протікають дуже швидко, практично миттєво (наприклад, взаємодія кислоти із лугом), деякі – повільно (розклад H₂O₂ під дією світла). Про швидкість хімічної реакції ми судимо за кількістю речовини, що прореагувала за одиницю часу.

Швидкість хімічної реакції залежить від природи і концентрації реагуючих речовин, температури, тиску, каталізаторів. Концентрацію в теорії аналітичної хімії, як правило, виражають кількістю моль речовини в 1 дм³ розчину (молярна концентрація). Умовно прийнято для позначення **рівноважної** молярної концентрації поміщати формулу відповідної речовини у квадратні дужки.

Залежність між швидкістю хімічної реакції ν і концентрацією c взаємодіючих речовин виражається законом дії мас (закон Гульдберга і Вааге), який формулюється наступним чином: **швидкість хімічної реакції прямо пропорційна молярним концентраціям реагуючих речовин (діючим масам).**

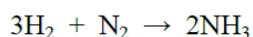
Для реакції



$$\nu = kc(A)^m c(B)^n.$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який називають константою швидкості хімічної реакції.

Наприклад, для реакції



$$\nu = kc(H_2)^3 c(N_2)^1$$

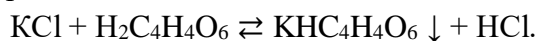
тобто, концентрації беруться з показниками ступеня, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Якщо прийняти концентрації А і В рівними 1 моль/дм³, то $v = k$. Отже, *константу швидкості можна визначити як таку швидкість реакції, при якій концентрація кожної речовини, що бере участь у реакції, дорівнює 1 моль/дм³ або добуток цих концентрацій дорівнює 1.*

4. Оборотні і необоротні хімічні реакції. Константа рівноваги

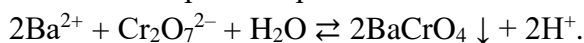
Більшість хімічних реакцій не відбуваються до кінця, тому що продукти реагують між собою з утворенням вихідних речовин. Такі реакції називаються оборотними.

Прикладом оборотних аналітичних реакцій є реакція визначення йонів Калію з тартратною кислотою, що відбувається за рівнянням:



В результаті реакції отримують білий кристалічний осад калій гідрогентартрату і хлоридну кислоту. Із накопиченням продуктів реакції хлоридна кислота взаємодіє з калій гідрогентартратом, починається зворотна реакція, що веде до утворення вихідних речовин.

Такою ж оборотною реакцією є взаємодія іонів Барію з калій дихроматом:



Кожна аналітична реакція є оборотною у тому чи іншому ступені, тільки в багатьох випадках ця оборотність проявляється незначно, тому нею можна знехтувати і вважати реакцію практично необоротною.

Загальний вигляд рівняння оборотної реакції $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons l\text{C} + d\text{D}$.

Стан хімічної рівноваги настає у випадку рівності швидкостей прямої та оборотної реакції. Хімічна рівновага належить до динамічних рівноваг.

За сталих умов хімічна рівновага зберігається доволі довго. Зі зміною зовнішнього фактора (концентрації, тиску, температури) рівновага зміщується, швидкість прямої і зворотної реакцій стають різними. Однак, через деякий час знов встановлюється хімічна рівновага.

Застосуємо до оборотної реакції закон діючих мас:

$$v_1 = k_1 c(\text{A})^m c(\text{B})^n;$$

$$v_2 = k_2 c(\text{C})^l c(\text{D})^d.$$

У стані рівноваги маємо :

$$v_1 = v_2,$$

$$\text{тоді } k_1 c(\text{A})^m c(\text{B})^n = k_2 c(\text{C})^l c(\text{D})^d$$

Отримаємо

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c(\text{C})^l \cdot c(\text{D})^d}{c(\text{A})^m \cdot c(\text{B})^n}.$$

Оскільки k_1 і k_2 – константи швидкостей хімічної реакції – величини постійні, то і відношення їх буде постійною величиною, яку позначають K і називають *константою хімічної рівноваги*.

$$K = \frac{c(\text{C})^l \cdot c(\text{D})^d}{c(\text{A})^m \cdot c(\text{B})^n}.$$

Якщо константу K виражають через рівноважні концентрації речовин (йонів), що беруть участь у хімічній реакції, то її називають *концентраційною константою рівноваги* і позначають K_c .

Якщо константу рівноваги виражають через активності речовин (йонів), що беруть участь в реакції, то її називають *термодинамічною* і позначають K_0 або K_a .

Величина константи рівноваги показує глибину проходження реакції в даному напрямі. Чим більше $K_{\text{рівн.}}$, тим більш повно протікає реакція. Порівняння чисельних значень $K_{\text{рівн.}}$ для різних реакцій, дає можливість визначення глибини протікання кожної.

Зв'язок між концентраційною і термодинамічною константами рівноваги такий:

$$K^0 = \frac{a(C)^l \cdot a(D)^d}{a(A)^m \cdot a(B)^n} = \frac{c(C)^l \cdot c(D)^d}{c(A)^m \cdot c(B)^n} \cdot \frac{f(C)^l \cdot f(D)^d}{f(A)^m \cdot f(B)^n} = K^c \frac{f(C)^l \cdot f(D)^d}{f(A)^m \cdot f(B)^n}$$

Константа хімічної рівноваги є характерною для кожної реакції величиною. Вона не залежить від концентрації реагуючих речовин, але змінюється з температурою.

Закон діючих мас має величезне значення в аналітичній хімії. Закон діючих мас – теоретична основа аналітичної хімії, так як весь курс загальних теоретичних основ аналітичної хімії базується на послідовному застосуванні закону діючих мас до оборотних процесів електролітичної дисоціації, гідролізу, процесів утворення і розчинення осадів тощо. Залежно від того, у якому із оборотних хімічних процесів знаходить своє застосування константа рівноваги, їй і дають відповідну назву:

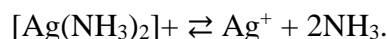
1. Для електролітичної дисоціації слабких електролітів



$$K(\text{дис.}) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

константа дисоціації (іонізації) слабого електроліту.

2. Для сумарного процесу дисоціації комплексного іона

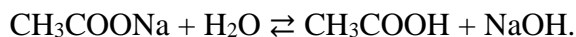


Діамінаргентатціон

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][2\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

загальна константа дисоціації комплексного іону (загальна константа розпаду або загальна константа нестійкості комплексного іону).

3. Для оборотних процесів гідролізу її називають **константою гідролізу**:



$$K_{\text{Г}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NaOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}][\text{H}_2\text{O}]}, \quad K_{\text{Г}} = K_{\text{рівн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

4. Для опису рівноваги між твердою фазою (осадом) і розчином, що знаходиться над ним, використовують нову константу **добуток розчинності (ДР)**.



$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Знаючи величину константи хімічної рівноваги для будь-якого оборотного процесу і концентрації вихідних речовин, можна розраховувати концентрації усіх речовин під час рівноваги, що встановилася. Рівноважні концентрації усіх речовин дають можливість розраховувати константу рівноваги.

Кількісний хімічний аналіз. Гравіметричний метод.

1. Завдання і методи кількісного аналізу;
2. Класифікація методів гравіметричного аналізу;
3. Основні етапи гравіметричного аналізу.

1. Завдання і методи кількісного аналізу

Предметом кількісного аналізу є вивчення методів, за допомогою яких можна визначити кількісний склад речовини або суміші речовин.

У кількісному аналізі визначають кількісний вміст хімічних елементів або їх груп у сполуках, кількість речовини в розчині, вміст елементів, що входять до складу суміші речовин, або вміст певного компонента в рудах, мінералах, добривах та ін.

Методи кількісного аналізу поділяють на хімічні та фізико-хімічні. Інколи виділяють групу фізичних методів кількісного аналізу.

До хімічних методів відносяться гравіметричний, титриметричні методи і газовий аналізи.

За допомогою **гравіметричного аналізу** вивчають кількість складової частини в сполуках чи їх сумішах шляхом виділення цієї частини у вигляді важкорозчинного осаду, за масою якого розраховують кількість досліджуваної складової частини. Інколи компонент, що визначається, видаляють шляхом нагрівання і визначають його кількість за зменшенням маси речовини або леткий компонент уловлюють речовиною, що його поглинає.

Титриметричні методи аналізу базуються на даних вимірювання об'ємів розчинів двох речовин, що вступили в хімічну реакцію, причому концентрація одного з цих розчинів повинна бути відома з великою точністю. Розчин, концентрація якого точно відома, називається титрованим. Момент закінчення реакції визначають за допомогою індикаторів або іншими методами. Знаючи концентрацію і об'єм реактиву, що було використано на реакцію з відомим об'ємом досліджуваного розчину, визначають вміст досліджуваного компоненту.

Газовий аналіз заснований на вимірюванні об'ємів досліджуваних газоподібних речовин. Вимірювання об'єму досліджуваної проби проводять або після поглинання твердими чи рідкими поглиначами, або після спалювання газової суміші.

Фізичні методи аналізу ґрунтуються на залежності між фізичними властивостями речовин і їх хімічним складом. Так, наприклад, знаючи густину розчину якоїсь кислоти, можна визначити її масову частку у розчині. Для фізичних методів не використовують для хімічні реакції.

Для кількісного визначення речовини можна використати хімічні реакції, при проходженні яких відбуваються зміни фізичних властивостей розчину (електропровідності, зміна величини електродного потенціалу зануреного в розчин електроду, зміна забарвлення розчину та ін.). Методи аналізу, засновані на спостереженні фізичних явищ, які відбуваються при проходженні певних хімічних реакцій, називаються **фізико-хімічними методами**.

Ці методи відзначаються високою чутливістю і швидкістю виконання аналізу.

Фізико-хімічні методи аналізу поділяються на спектральні (оптичні), електрохімічні, радіометричні, маселектрометричні, хроматографічні.

2. Класифікація методів гравіметричного аналізу

Гравіметричним аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси речовини, яку досліджують, або її складових частин, що виділяють у хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук точно відомого постійного складу.

Часто речовину, яку визначають, виділяють в осад у вигляді сполуки певного складу. Для цього зважену масу (наважку) досліджуваної речовини переводять у розчин, до отриманого розчину додають відповідний реактив, який реагує з одним із компонентів досліджуваної суміші з утворенням малорозчинної сполуки. Внаслідок чого частина досліджуваної речовини (катіони або аніони) виділяється з розчину у вигляді практично нерозчинного осаду. Цей осад відділяють від

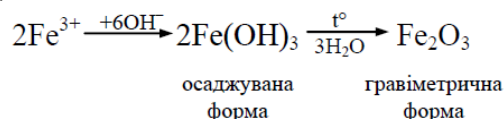
розчину фільтруванням або центрифугуванням, промивають для видалення всіх розчинних у даному розчиннику домішок, висушують або прожарюють до постійної маси і зважують на аналітичних терезах.

Розрізняють наступні методи гравіметричного аналізу.

Методи виділення. Компонент, який визначають, кількісно виділяють у вільному стані з досліджуваної речовини і зважують на аналітичних терезах. Прикладом такого визначення є визначення відсоткового вмісту золи у твердому паливі.

Методи осадження. Компонент, що визначають, кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки строго визначеного складу. Виділений осад промивають, висушують або прожарюють. Осад у більшості випадків перетворюється у нову речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних терезах. Тому розрізняють дві форми речовини, яку аналізують: осаджувану форму, тобто форму, у вигляді якої осаджують досліджувану речовину, і гравіметричну форму, тобто форму, у вигляді якої досліджувану речовину зважують. Деколи гравіметричну форму називають ваговою. Інколи гравіметрична форма може бути такою ж як і осаджувана. Наприклад, під час визначення йонів SO_4^{2-} гравіметричним методом їх осаджують йонами Ba^{2+} . При цьому утворюється малорозчинний BaSO_4 . Його відділяють фільтруванням від розчину. Отже, осаджуваною формою SO_4^{2-} -йонів є BaSO_4 . Потім осад BaSO_4 висушують, прожарюють. При цьому ніяких змін з BaSO_4 не відбувається. Прожарений BaSO_4 є гравіметричною формою йонів SO_4^{2-} .

В інших гравіметричних методах визначення осаджувана форма речовини відрізняється від гравіметричної форми. Наприклад, визначаючи йони Fe^{3+} маємо:



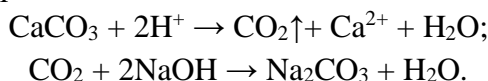
Осаджувальна і гравіметрична форма повинні відповідати певним вимогам (табл.10).

Таблиця 10

Вимоги до осаджувальної та гравіметричної форм

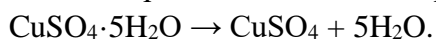
Осаджувальна форма	Гравіметрична форма
Осад повинен бути практично нерозчинним ($\text{ДР} \leq 10^{-8}$)	Склад гравіметричної форми повинен точно відповідати хімічній формулі
Осад повинен займати певний об'єм	Гравіметрична форма має бути хімічно стійкою, не реагувати з киснем, вуглекислим газом та водою
Осад повинен швидко фільтруватися, добре промиватися, мало забруднюватися – тобто бажано бути кристалічним	Зручно, щоб вміст визначуваного елемента у гравіметричній формі був, як можна меншим, оскільки буде меншою похибка результату експерименту

Методи відгонки. За цим методом компонент, який визначається, кількісно відганяють як летку сполуку. Частину, яку визначають, відділяють нагріванням досліджуваної речовини або дією відповідних реагентів, що супроводжується виділенням летких продуктів. Методи відгонки бувають прямі і непрямі. У випадку прямої відгонки досліджуваний леткий компонент поглинають специфічним поглиначем і за збільшенням його маси розраховують кількість компонента, який визначають. Наприклад:



У непрямих методах відгонки визначають масу залишку речовини після повного видалення речовини, яка визначають.

Різниця маси до і після відгонки досліджуваної речовини є кількість компонента, який визначають. Наприклад, визначення кристалізаційної води:



Перевагою гравіметричних методів є велика точність визначення. Гравіметричний аналіз дозволяє робити визначення з точністю до 0,005%, що перевищує точність титриметричних методів. Але суттєвим недоліком гравіметрії є велика тривалість визначень. За умови правильного виконання гравіметричного аналізу похибка визначення визначається точністю зважування. За однакової абсолютної похибки зважування велика наважка вихідної речовини дає більшу відносну точність результату аналізу, що виражається у відсотках. Чим більша наважка досліджуваної речовини, тим вища відносна точність результатів аналізу.

4. Основні етапи гравіметричного аналізу

Виділяють наступні етапи гравіметричного аналізу.

1. **Зважування:** маса наважки залежить від вмісту компонента, який визначають та структури осаду (табл. 11).

Таблиця 11

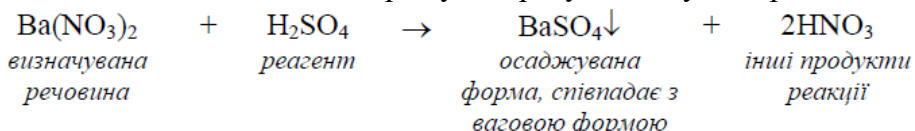
Залежність маси гравіметричної форми від характеру осаду

Структура осаду	Маса гравіметричної (вагової) форми
Аморфний легкий	0,07...0,10
Кристалічний легкий	0,10...0,30
Кристалічний важкий	0,30...0,50

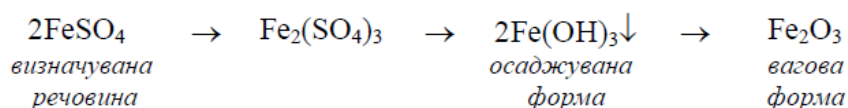
Для розрахунку наважки треба знати приблизний вміст компонентів у досліджуваній пробі речовини, яка аналізується, або формулу цієї речовини. Маса осаду, яку отримуємо, не повинна бути дуже великою, оскільки робота з таким осадом потребує багато часу і викликає технічні труднощі. У той же час, величина осаду повинна бути достатньою для того, щоб було зручно з ним працювати. Крім того, дуже малі наважки є причиною значних відносних похибок під час зважування.

У гравіметричному аналізі допустима похибка при зважуванні не повинна перевищувати 0,1%. Мінімальна наважка, яку можна зважувати на звичайних аналітичних терезах, не повинна бути меншою 0,1г. Чим менший відсотковий вміст досліджуваного компонента в пробі, тим більшою повинна бути наважка. Від точності, з якою взята наважка досліджуваної речовини, залежить достовірність результатів аналізу. Зважування твердих речовин проводять на годинниковому склі чи в бюксах, а рідких речовин – у маленьких колбах (1-2см³), крапельницях.

Через те, що осаджувана форма відрізняється масою від вихідної наважки, необхідно робити розрахунок наважки аналізованого матеріалу. Розрахунок ведуть за рівнянням реакції:



У випадку, коли склад осаджуваної форми і гравіметричної форми відрізняються, розрахунок ведуть за схемою перетворення, наприклад:



У випадку виконання серії однотипних аналізів використовують гравіметричний фактор (F) – відношення молярних мас визначуваної речовини і вагової форми (з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції чи схемі перетворення):

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{FeSO}_4)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

За масою гравіметричної форми $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ можна обчислити масу аналізованої речовини:

• для аморфних осадів маса визначуваної речовини $m = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{W}$;

• для кристалічних осадів $m = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{W}$,

де m – маса наважки речовини, г; F – гравіметричний фактор; W – приблизний склад досліджуваної речовини, %.

Спочатку на технічних терезах відважують необхідну масу речовини з точністю $\pm 0,01$ г, яку потім уточнюють на аналітичних терезах (з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г).

2. Розчинення наважки.

3. **Осадження.** Правильність і точність аналізу залежать від раціонального вибору осаджуваної форми, осаджувача, вагової форми й умов осадження (концентрації розчинів, кислотності, температури, іонного складу системи тощо). Всі зазначені фактори впливають на повноту осадження й чистоту осаду, що утворюється. В аналітичній практиці залежно від природи речовин та умов осадження можна отримати кристалічні та аморфні осадки. В гравіметрії перевагу надають кристалічним осадам, тому що вони швидко фільтруються, мало забруднюються, добре промиваються та не утворюють колоїдних розчинів.

Кристалічні осадки слід виділяти з розведених гарячих розчинів при перемішуванні. Кристалічні осадки, як правило, відстоюються в розчині, з якого осаджувалися, протягом 4–24 год., аморфні – не відстоюються.

Для осадження кристалічних і аморфних осадків кількість розчину осаджувача слід брати приблизно у 1,5 рази більше розрахованого. Для досягнення повноти осадження необхідний надлишок осаджувача і. Разом з тим, надмірний надлишок осаджувача може призвести до часткового розчинення осаду внаслідок комплексоутворення і сольового ефекту. Крім того, великий надлишок осаджувача збільшує забрудненість осаду в результаті співосадження.

4. **Фільтрування осаду.** У гравіметричному аналізі застосовують беззольні фільтри, які згорають майже повністю. Маса золи, що залишається, складає 0,00003–0,00007 г. Інколи осадки відділяють від розчину, використовуючи пористі скляні фільтри чи спеціальні лійки з пластинками з пористого скла. Залежно від розмірів частинок отриманого осаду застосовують паперові фільтри різного ступеня пористості: синя стрічка–для дрібнозернистих осадків; біла стрічка–для осадків середньої зернистості; червона стрічка–для крупнозернистих і аморфних осадків. Розмір лійки підбирають так, щоб краї фільтра були на 0,5–1 см нижче краю лійки. Під час зливання рідини на фільтр користуються скляною паличкою.

5. **Промивання осаду.** Для промивання осадків на фільтрі використовують промивні рідини. Рідину для промивання вибирають у залежності від властивостей осаду. Найчастіше використовують дистильовану воду, у яку додають невелику кількість речовин, що понижують розчинність осаду і запобігають його розчиненню. Але ці речовини повинні легко видалятися з осаду при підготовці його до зважування. При визначенні катіонів, осаджуваних у вигляді кристалічних осадків, промивання проводять розбавленими розчинами солей амонію, які мають з осадом загальний аніон.

6. **Переведення осаду в потрібну вагову форму** шляхом висушування в сушильній шафі ($t = 110 \text{ }^\circ\text{C} \div 120 \text{ }^\circ\text{C}$) або прожарювання в муфельній печі ($t \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$). Осадки прожарюють у фарфорових, кварцових і платинових тиглях. Тигель ретельно промивають, сушать і прожарюють у муфельній чи тигельній печі. Тигель прожарюють 10–15 хвилин, виймають його з печі підігрітими тигельними щипцями (щоб тигель не тріснув від перепаду температур) і обережно ставлять в ексікатор для охолодження. Ексікатор закривають пришліфованою скляною кришкою. Висушену чи прожарену гравіметричну форму досліджуваної речовини зважують на аналітичних терезах.

Хімічні титриметричні методи аналізу.

1. Основні поняття титриметричного аналізу;
2. Класифікація методів титриметричного аналізу та прийоми титрування;
3. Стандартні розчини;
4. Індикатори.

1. Основні поняття титриметричного аналізу

Титриметричним (об'ємним) методом називають метод кількісного аналізу, заснований на визначенні кількості реагенту, який необхідний для завершення реакції з даною кількістю речовини, що визначають.

Метод полягає в тому, що до розчину речовини, яку визначають, поступово додають розчин реактиву відомої концентрації. Додавання реактиву продовжують доти, доки його кількість не стане еквівалентною кількості реагуючої з ним речовини, що визначають.

Речовиною, що визначають, називають хімічний елемент, просту чи складну речовину, вміст якої визначають у даному досліджуваному зразку продукту. Визначати можна не тільки речовини, а також атоми, йони, зв'язані і вільні радикали і функціональні групи.

Реагентом називають тверду, рідку чи газоподібну речовину, яка вступає в реакцію з речовиною, що визначають.

Реактивом називають хімічний препарат, який може являти собою суміш різних речовин, яка містить поряд з реагентом і допоміжні речовини та розчинник.

Титруванням називають процес безперервно контрольованого поступового змішування точно вимірюваного об'єму стандартного розчину реагенту з розчином досліджуваної речовини. При цьому кількість реагенту відповідає вмісту компонента, що визначається, який реагує з реагентом у строго еквівалентних кількостях.

Стандартним, або титрованим розчином (титрантом) називають розчин реагенту точно відомої концентрації, який застосовують для титрування в методах титриметричного аналізу. Наприклад, якщо розчин кислоти титрують розчином лугу, то розчин лугу називають титрантом, або робочим розчином.

Титрування проводять до досягнення **точки еквівалентності** – такого моменту в процесі титрування, коли кількість доданого титранту еквівалентна кількості речовини, що аналізується. Однак на практиці титрування закінчують у точці кінця титрування, якій відповідає видима зміна певних властивостей розчину (зміна забарвлення, помутніння).

2. Класифікація методів титриметричного аналізу та прийоми титрування

Методи нейтралізації або кислотно-основного титрування ґрунтуються на реакціях нейтралізації кислот, основ, солей слабких кислот або основ, що сильно гідролізуються у водних розчинах, різних неорганічних і органічних сполук, які проявляють в неводних розчинах кислі або основні властивості.

Методи окиснення-відновлення (оксидиметрії) ґрунтуються на реакціях окиснення-відновлення елементів, які здатні переходити з нижчих ступенів окиснення у вищі, і навпаки.

Методи осаджувального титрування використовують реакції, в результаті яких утворюються важкорозчинні осадки.

Комплексонометричне титрування засноване на реакціях утворення комплексних сполук, з яких найбільш широко застосовують реакції йонів металів з комплексонами (наприклад, ЕДТА).

У титриметричному аналізі може бути використана не будь-яка хімічна реакція, а лише та, яка відповідає певним вимогам:

- реакція повинна відбуватись кількісно, тобто константа її рівноваги має бути достатньо великою і мати достатньо велику швидкість;
- реакція не повинна ускладнюватися побічними процесами;

- повинен бути достовірний спосіб визначення точки еквівалентності.

Можна виділити наступні прийоми титрування.

Пряме титрування. Полягає в тому, що точний об'єм розчину досліджуваної речовини титрують робочим титрованим розчином, причому досліджувана речовина безпосередньо реагує з титрантом.

Наприклад: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Зворотне титрування (титрування за залишком). Суть полягає в тому, що до точно взятого розчину досліджуваної речовини додають точний об'єм робочого титрованого розчину (основний робочий розчин), який беруть у надлишку. Цей надлишок, що не прореагував з досліджуваною речовиною, відтитровують іншим титрованим розчином (допоміжним робочим розчином). Отже, для проведення визначення за методикою зворотного титрування потрібно мати два робочих розчини.

Приклад: визначення HCl у хлоридній кислоті: $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$.

Надлишок AgNO_3 , що не прореагував відтитровують амоній роданидом.

$\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{AgSCN}\downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Основний робочий розчин – розчин AgNO_3 ; допоміжний робочий розчин – NH_4SCN .

Титрування замісника (непряме титрування). До розчину досліджуваної речовини додають надлишок допоміжного реагенту, який у результаті реакції з досліджуваною речовиною утворює еквівалентну кількість нової речовини, яку потім відтитровують робочим розчином реагенту. Наприклад:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – досліджувана речовина; KI – допоміжний реагент; I_2 – замісник; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – титрант.

3. Стандартні розчини

Розчини, концентрація яких відома з точністю до четвертого знаку після коми, мають назву **стандартні**. Їх поділяють на **первинні** та **вторинні**.

Первинними стандартами називають розчини, які готують з наважки (взятої з точністю до четвертого знаку після коми) або з використанням фіксаналу та які не змінюють свою концентрацію довгий час.

Вихідні речовини для приготування первинних стандартів повинні відповідати таким вимогам:

- відповідність реального складу речовини її хімічній формулі;
- розчини повинні бути стійкими і концентрація таких розчинів не повинна змінюватись під час зберігання;
- вихідна речовина повинна повністю реагувати з робочим розчином відповідно до рівняння реакції;
- бажано, щоб вихідні речовини мали велику молярну масу еквівалента. У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку речовини, внаслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

Існує порівняно невелика кількість хімічних сполук, які повністю відповідають усім переліченим вище вимогам. До них належать, наприклад, такі речовини, як натрію тетраборат, щавлева кислота, магнію сульфат та деякі інші.

Стандарт-титр (фіксанал) – це запаяна у скляну ампулу точна наважка сухої речовини (або точно вимірний об'єм розчину речовини). Стандарт-титри виготовляють у спеціальних лабораторіях.

Вторинні стандарти (робочі розчини) – це розчини, які не відповідають хоч одній з наведених вище умов. Їх готують приблизно, а потім встановлюють точну концентрацію, тобто стандартизують за відповідним первинним стандартом.

Частина розчину, яку відбирають мірною піпеткою, має назву **аліквотна частина** або **аліквота**.

Перед початком роботи бюретку та мірну піпетку ретельно миють дистильованою водою, а потім обполіскують робочим розчином та наливають його у бюретку. В усіх випадках титрування проводять не менше трьох разів і зі збіжних результатів обчислюють середнє значення витраченого об'єму робочого розчину. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують кількість або масу речовини, яку визначають. Процес додавання робочого розчину (титранту) по краплинах до розчину визначуваної речовини називається титруванням. Момент закінчення реакції має назву **точка стехіометричності** (т.с.). Титрують до того моменту, поки від однієї краплини титранту з бюретки відбудеться зміна кольору аналізованого розчину, тобто буде досягнута кінцева точка титрування. У цьому випадку встановлюється рівність:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

де C_1 та C_2 – молярні концентрації еквіваленту титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно; V_1 та V_2 – об'єми титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно.

Кінцеву точку титрування можна встановлювати:

- 1) візуально – з введенням в розчин відповідного індикатора або без нього;
- 2) інструментально – за допомогою приладів з відповідними детекторами.

4. Індикатори

Індикаторами називають такі речовини, за допомогою яких можна з певним ступенем достовірності встановити кінцеву точку титрування. За умови правильного вибору індикатора точка еквівалентності співпадає з кінцевою точкою титрування.

Внутрішніми індикаторами називають індикатори, які в процесі титрування весь час знаходяться у розчині, який титрують. **Зовнішніми** індикаторами називають такі індикатори, за якими визначають кінець титрування, відбираючи краплю рідини з розчину, який титрують, і додаючи цю краплю до індикатора поза розчином досліджуваної речовини.

Зворотні і незворотні індикатори. Індикатор може являти собою зворотну систему, яка змінюється в ту чи іншу сторону зі зміною того чи іншого фізико-хімічного параметра (концентрації речовини, рН розчину, редокс-потенціалу та ін.). Такі індикатори називають **зворотними**. До них, наприклад, відносять кислотно-основні індикатори, які застосовують в методі нейтралізації. Ці індикатори здатні змінювати своє забарвлення практично скільки завгодно разів зі зміною рН залежно від кислотної чи лужної реакції середовища.

Незворотні індикатори. За їх допомогою можна спостерігати кінцеву точку титрування тільки один раз, що обумовлюється незворотною зміною хімічного складу і будови індикатора. Серед таких індикаторів слід відзначити окисно-відновні індикатори, які в процесі окиснення-відновлення хімічно руйнуються. Прикладом можуть бути деякі органічні барвники.

Індикатори, що утворюються у процесі титрування. Роль індикатора виконує одна із речовин, що бере участь у реакції, або утворюється у процесі титрування. Приклад – титрування відновників перманганатом, надлишок якого вказує на кінець титрування зміною забарвлення розчину, що титрують.

Залежно від типу реакції, що застосовують для титрування, індикатори поділяють на такі групи:

Кислотно-основні індикатори. Реагують на зміну рН розчину. Застосовують в методах нейтралізації і колориметрії для визначення рН середовища. Приклад: фенолфталеїн, метилоранж, метиловий червоний та ін.

Окисно-відновні (ред-окс) індикатори. Реагують на зміну окисно- відновного потенціалу системи. Приклади: дифеніламін, азобарвники та ін.

Комплексометричні індикатори. Реагують на зміну рКt. Приклади: еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий та ін.

Адсорбційні індикатори. Реагують на зміну концентрації йонів, що осаджують у вигляді малорозчинних сполук. Приклади: флуоресцеїн, еозин.

Інші типи індикаторів: радіоактивні, хемілюмінесцентні, флуоресцентні (люмінесцентні) та ін. **Радіоактивні** ізотопи застосовують для вивчення процесів осадження, екстракції, хроматографічного розділення, дистиляції, розчинення, адсорбції та ін.

Дія **хемілюмінесцентних** індикаторів заснована на виникненні чи зникненні випромінювання видимого світла у процесі окиснювально-відновних реакцій за певних значеннях рН середовища. Приклад: люмінол, силосен та ін.

Флуоресцентні індикатори при освітленні УФ-променями у процесі титрування за певного значення рН розчину викликають зміну кольору флуоресценції, який не залежить від забарвлення чи прозорості розчину, що титрують. Приклади: родамін 6Ж, еозин, резофурин, хінін, ріванол та ін.

Фізико-хімічні методи аналізу. Оптичні методи аналізу.

1. Характеристика фізико-хімічних методів аналізу;
2. Класифікація оптичних методів аналізу;
3. Рефрактометрія;
4. Молекулярно-адсорбційний аналіз.

1. Характеристка фізико-хімічних методів аналізу

Фізико-хімічні, або інструментальні, методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні за допомогою приладів (інструментів) певних фізичних властивостей та параметрів системи, які виникають або змінюються в ході виконання аналітичної реакції.

Бурхливий розвиток фізико-хімічних методів аналізу викликаний тим, що класичні методи хімічного аналізу – гравіметрія, титриметрія – не в змозі задовольнити чисельні вимоги галузей промисловості: хімічної, фармацевтичної, металургійної, напівпровідникової, атомної та ін., які вимагають підвищення чутливості методів до 10^{-8} - $10^{-9}\%$, їх селективності і експресності. Це дозволяє управляти технологічним процесом за даними хімічного аналізу, а також виконувати його в автоматичному режимі і дистанційно.

Ряд сучасних фізико-хімічних методів аналізу дозволяють одночасно водній і тій же пробі виконувати як якісний, так і кількісний аналіз компонентів. Точність аналізу сучасних фізико-хімічних методів порівнювана з точністю класичних методів, а в деяких випадках, наприклад, в кулонометрії – істотно вища.

Порівняно з класичними фізико-хімічні або інструментальні методи аналізу мають ряд переваг: високу чутливість, селективність, експресність, об'єктивність, можливість автоматизації та комп'ютеризації процесу аналізу.

До недоліків деяких фізико-хімічних методів аналізу слід віднести дорожнечу приладів, що використовуються, необхідність використання еталонів. Тому класичні методи аналізу, як і раніше, не втратили свого значення.

Класифікація фізико-хімічних методів аналізу. В основу класифікації фізико-хімічних методів аналізу покладена природа вимірюваного фізичного параметра аналізу, величина якого є функцією кількості речовини. Відповідно до цього всі фізико-хімічні методи поділяють на три великі групи: електрохімічні; оптичні; хроматографічні.

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на залежності електричних параметрів: сили струму, напруги, рівноважних електродних потенціалів, електричної провідності, кількості електрики – від концентрації досліджуваної речовини в розчині.

Оптичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні параметрів, що характеризують взаємодію електромагнітного випромінювання з речовинами: інтенсивність випромінювання збуджених атомів, поглинання монохроматичного випромінювання, показника заломлення світла, кута обертання площини поляризованого променя світла тощо. Всі ці параметри є функцією концентрації речовини в аналізованому об'єкті.

Хроматографічні методи – це методи розділення однорідних багатокомпонентних сумішей на окремі компоненти сорбційними методами в динамічних умовах. У цих умовах компоненти суміші розподіляються між двома фазами – рухомою і нерухомою. Розподіл компонентів оснований на відмінності їх коефіцієнтів розподілу між рухомою і нерухомою фазами, що призводить до різних швидкостей перенесення цих компонентів з нерухомої фази у рухому. Після розділення суміші компоненти ідентифікують і визначають різними методами аналізу.

2. Класифікація оптичних методів аналізу

Оптичні методи аналізу базуються на взаємодії речовин з електромагнітним випромінюванням.

До оптичного діапазону відносять електромагнітні хвилі з довжиною (λ) від 100 до 10000 нм. Його поділяють на три області:

- ультрафіолетову (УФ) – 100-380 нм;
- видиму – 380-760 нм;
- інфрачервону (ІЧ) – 760-10 000 нм.

Оптичні методи аналізу залежно від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням поділяють на:

- абсорбційні, основані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання.

До них відносять колориметрію, фотоколориметрію, спектрофотометрію і атомно-абсорбційні методи;

• емісійні, основані на вимірюванні інтенсивності світла, випромінюваного речовиною. До них відносять флуориметрію, емісійний спектральний аналіз та полум'яну фотометрію.

Методи, пов'язані із взаємодією світлового випромінювання з суспензіями, поділяють на:

• турбідиметрію (основана на вимірюванні інтенсивності світла, яке поглинається незабарвленою суспензією);

• нефелометрію (основана на вимірюванні інтенсивності світла, яке відбивається або розсіюється суспензією).

Методи, основані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, ділять на:

- рефрактометрію (основана на вимірюванні показника заломлення);
- поляриметрію (основана на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшов крізь оптично активне середовище);
- інтерферометрію (основана на вимірюванні зсуву інтерференції світлових променів при проходженні їх крізь кювети з розчином речовини).

Оптичні методи аналізу нерозривно пов'язані з використанням сучасних приладів різної складності, що підвищує вартість аналізу, але дає ряд переваг у порівняно з класичними хімічними методами: експресність, незмінність зразків, простоту методики, використання невеликих кількостей речовин для аналізу, можливість аналізувати сполуки будь-якої природи, проведення експрес-аналізу багатокomпонентних сумішей. Крім того, вони підвищують чутливість, точність і відтворюваність результатів кількісних визначень.

Існують прилади візуального типу, в яких вимірювання виконують візуально, тобто за допомогою ока, та фотоелектричного типу, в яких інтенсивність випромінювання визначають за допомогою фотоелементів. У цьому випадку до назви відповідного оптичного методу додають префікс «фото-» (фотоколориметрія тощо).

3. Рефрактометрія

Заломленням, або рефракцією (від латинського *refractus* – заломлений) називають зміну напрямку прямолінійного розповсюдження світла при переході з одного середовища в інше.

Заломлення, як і поглинання, світла є наслідком взаємодії його з середовищем.

Термін рефрактометрія означає вимірювання заломлення світла. Заломлення світла оцінюють за величиною показника заломлення, який залежить від складу індивідуальних речовин і систем, від концентрації та типу молекул, які зустрине світловий промінь на своєму шляху, оскільки під дією світла молекули різних речовин поляризуються по-різному.

Відношення швидкості розповсюдження світла у вакуумі V_v до швидкості світла в даному прозорому середовищі V_c називають абсолютним показником заломлення світла N :

$$N = V_v / V_c.$$

Швидкість світла у вакуумі в 1,00027 рази більша швидкості світла в повітрі та є граничною, тому показники заломлення для всіх речовин і будь-яких середовищ більші за одиницю.

Відносним показником заломлення $n_{відн.}$ називають відношення швидкостей світла у двох середовищах:

$$n_{відн.} = V_1 / V_2.$$

де V_1 і V_2 – швидкості розповсюдження світла відповідно в середовищі I і II, за умови, що $V_1 > V_2$.

Величина показника заломлення залежить від природи речовини, її густини, довжини хвилі падаючого світла, температури і тиску.

Природа речовини визначає ступінь деформованості її молекул під дією світла, тобто ступінь поляризованості. Чим більша поляризованість, тим сильніше заломлення світла. Зростання густини призводить, як правило, до збільшення показника заломлення, наприклад:

Речовина	n
етанол	1,36
гліцерин	1,47
скло	1,5-1,9
алмаз	2,42

Об'єм усіх газоподібних і рідких тіл при нагріванні збільшується, густина зменшується і, як наслідок, зменшується і показник заломлення. Так, наприклад, густина води за температури 15°C становить 1,3395, а за 25°C – 1,3325.

Залежність показника заломлення від довжини світлової хвилі (λ) називають **дисперсією** (від латинського *dispersus* – розсіяний). Чим менша λ , тим значніше заломлення. Тому проміння різних довжин хвиль заломлюється по-різному. Для видимого світла найбільший коефіцієнт заломлення відповідає фіолетовому випромінюванню ($\lambda = 397-424$ нм), а найменший - червоному ($\lambda = 640-723$ нм).

Згідно з законами заломлення світла під час переходу світла з оптично менш щільного середовища I в середовище з більшою оптичною густиною II кут падіння світла α завжди більший кута заломлення β (рис. 1), мають місце рівності:

$$N = V_1 / V_2 = \sin \alpha / \sin \beta;$$

$$n_{відн.} = \sin \alpha / \sin \beta = n_2 / n_1.$$

де α – кут падіння світла, β – кут заломлення світла,

n_1 і n_2 – показники заломлення середовищ I і II (рис. 42).

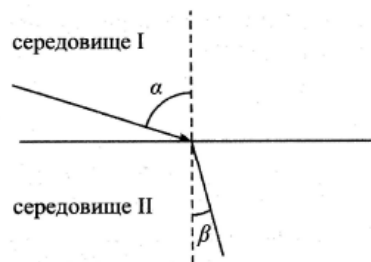


Рис. 46. Заломлення світлового променя на межі оптичного середовища (I) з іншим оптичним середовищем (II).

Прилади, які використовують для вимірювання величини n , називають рефрактометрами. Існує два основні типи цих приладів: рефрактометри типу Аббе і рефрактометри типу Пульфріха. Вимірювання n основані на визначенні величини граничного кута заломлення.

Для рефрактометрів Аббе головним і характерним вузлом є призматичний блок, що складається з вимірювальної і освітлювальної призми. Точність вимірювань величин показника заломлення $\pm(1-2 \cdot 10^{-4})$, межі вимірювань 1,3-1,7.

Рефрактометри типу Пульфріха мають більшу точність вимірювань $\pm(1-2 \cdot 10^{-5})$, межа вимірювання значно вища – 1,9. Ці прилади не мають призматичного блоку, джерела світла – монохроматичні (газорозрядні трубки, натрієва лампа).

Залежність показника заломлення n гомогенної двокомпонентної системи від її складу встановлюють експериментально, шляхом визначення показника заломлення для ряду стандартних систем, вміст компонентів в яких відомий. На підставі одержаних даних будують градувальний графік в координатах: показник заломлення – вміст. Для більшості бінарних розчинів ця залежність має лінійний характер (рис. 47).

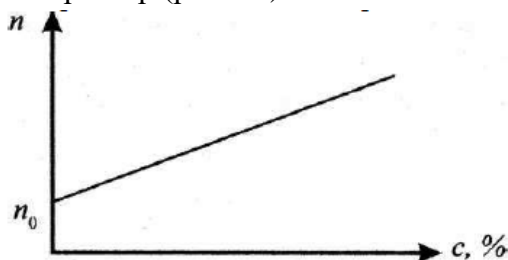


Рис. 47. Графік залежності показника заломлення від концентрації розчиненої речовини.

Знаючи показник заломлення досліджуваної системи, за графіком можна визначити її концентрацію.

Для багатьох водних розчинів кислот, основ, солей, цукрів, різних спиртів, гліцерину та інших речовин показники заломлення наведені у спеціальних таблицях.

4. Молекулярно-адсорбційний аналіз

Молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз включає спектрофотометричний і фотоколориметричний види аналізу.

Спектрофотометричний аналіз оснований на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання речовини, яку досліджують.

Фотоколориметричний аналіз оснований на порівнянні інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину і стандартного розчину певної концентрації.

В основі молекулярно-абсорбційних методів аналізу лежать два основні закони.

Перший з них – закон **Бугера-Ламберта**, свідчить: відносна кількість поглиненого проникним середовищем світла не залежить від інтенсивності первинного випромінювання. Кожний шар рівної товщини поглинає рівну частку монохроматичного потоку випромінювання.

Математично ця залежність виражається наступним рівнянням:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kb} \quad \text{або} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-kb},$$

де I_0 – інтенсивність випромінювання, що падає на речовину;

I – інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь речовину;

b – товщина шару, крізь який проходить монохроматичне випромінювання;

k – коефіцієнт поглинання.

Другий закон – закон **Бера**: поглинання потоку випромінювання прямо пропорційне числу частинок поглинаючої речовини. Закон Бера фактично виражає залежність коефіцієнта поглинання від концентрації поглинаючої речовини в однорідному розчині:

$$k = \varepsilon c, \quad k = \kappa c,$$

де ε і κ – коефіцієнти пропорційності.

Об'єднаний закон **Бугера-Ламберта-Бера**: Поглинання монохроматичного світла розчином прямо пропорційне концентрації речовини, що поглинає світла, і товщині шару розчину, крізь який воно проходить.

Закон Бугера-Ламберта-Бера є основним законом світлопоглинання і лежить в основі більшості фотометричних методів аналізу. Математично він виражається таким чином:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\kappa cb} \quad \text{або в логарифмічній формі} \quad \lg \frac{I_0}{I} = \kappa cb.$$

Величину $\lg I_0/I$ називають оптичною густиною поглинаючої речовини і позначають літерою A або D .

Залежність $A - f(c)$ має прямолінійний характер (рис. 48) (для монохроматичних потоків випромінювань).

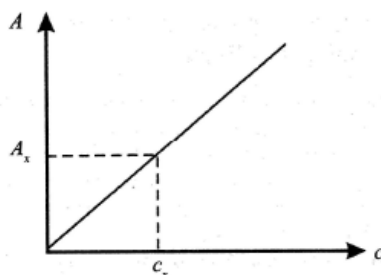


Рис. 48. Залежність оптичної густини A від концентрації розчину c .

Величина коефіцієнта поглинання κ залежить від способу вираження концентрації речовини у розчині і товщини поглинаючого шару. Якщо концентрація виражена в моль/дм³, а товщина шару в сантиметрах, то він називається молярним коефіцієнтом (показником) поглинання і позначається ϵ .

Він дорівнює оптичній густині розчину з концентрацією 1 М і товщиною шару 1 см. При цьому закон Бугера-Ламберта-Бера має вигляд:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot b.$$

Причини відхилень від закону Бугера-Ламберта-Бера:

1. Закон виведений і справедливий тільки для монохроматичного світла, тому недостатня монохроматизація може викликати відхилення від закону;

2. У розчинах можуть перебігати різні процеси, які змінюють концентрацію поглинаючої речовини або її природу: гідроліз, йонізація, гідратація, асоціація, полімеризація, комплексоутворення тощо.

3. Світлопоглинання розчинів істотно залежить від рН розчину:

- зі зміною рН розчину може змінюватися ступінь йонізації слабого електроліту;
- може змінюватися форма існування йонів, що призводить до зміни характеру світлопоглинання;

- при зміні рН розчину може змінюватися склад забарвлених комплексних сполук, що утворюються.

Тому закон справедливий для сильно розбавлених розчинів і область його вживання обмежена.

Інтенсивність забарвлення розчинів можна вимірювати різними методами. Розрізняють суб'єктивні (або візуальні) і об'єктивні (або фотоколориметричні) методи колориметрії.

Візуальними називають такі методи, при яких оцінку інтенсивності забарвлення розчину, який випробовують, здійснюють неозброєним оком.

В **об'єктивних** методах колориметричного визначення для вимірювання інтенсивності забарвлення розчину, який випробовують, користуються фотоелементами. Визначення в цьому випадку проводять за допомогою спеціальних приладів – фотоколориметрів, а метод називають фотоколориметричним.

До візуальних методів відносяться:

- метод стандартних серій;
- метод колориметричного титрування або дублювання;
- метод зрівнювання.

Фотоелектроколориметрія. Застосовується для вимірювання поглинання або пропускання світла забарвленими розчинами, з використанням світла з вузьким інтервалом довжин хвиль. Використовують прилади, які називають фотоелектроколориметрами (ФЕК). Фотоелектричні

методи вимірювання інтенсивності забарвлення пов'язані з використанням фотоелементів. Останні перетворюють світлову енергію в електричну. Фотоелементи дозволяють проводити колориметричні визначення не тільки у видимій області, але також і в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра.

Вимірювання світлових потоків за допомогою фотоелектричної фотометрії є доволі точним і не залежить від особливостей ока спостерігача. Використання фотоелементів дозволяє автоматизувати визначення концентрації речовин під час хімічного контролю технологічних процесів. Внаслідок цього фотоелектричну колориметрію широко використовують на практиці.

Методи визначення концентрації у фотоелектроколориметрії.

Для визначення концентрації речовин, які аналізують, у фотоелектроколориметрії використовують:

- метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного розчинів;
- метод визначення за середнім значенням молярного або питомого коефіцієнта поглинання;
- метод градуювального графіка;
- метод добавок.

Найчастіше використовують метод градуювального графіка.

Для визначення концентрації речовини цим методом готують серію з 5-8 стандартних розчинів різних концентрацій. Для вибору інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:

- він повинен охоплювати область можливих вимірювань концентрації розчину, який досліджують;
- оптична густина розчину, який досліджують, повинна відповідати приблизно середині градуювальної кривої;
- бажано, щоб у цьому інтервалі концентрацій дотримувався основний закон світлопоглинання;
- величина оптичної густини повинна бути в межах 0,14-1,3.

Вимірюють оптичну густину стандартних розчинів і будують графік залежності A від c (рис. 48). Визначивши A_x розчину, який досліджують, за градуювальним графіком знаходять c_x .

Цей метод дозволяє визначити концентрацію речовини навіть у тих випадках, коли основний закон світлопоглинання не виконується. В такому разі готують велике число стандартних розчинів, відмінних за концентрацією не більше ніж на 10%. Відтворюваність визначень у цьому випадку нижча, ніж у разі лінійної залежності A від c .

РЕКОМЕНДОВАНА 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. Більченко М. М., Пшеничний Р.М. Аналітична хімія. Задачі та вправи: Навчальний посібник. К: Університетська книга, 2023. 205 с.
9. Пономарьова В. Основні класи неорганічних сполук: навч. посіб. 2-ге перевидання. Київ.: Ліра-К, 2022, 96с.
10. Гумницький Я. М., Сабадаш В. В. Адсорбція: система природний адсорбент – рідка фаза Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2022. 216 с.
11. Сухан В.В., Трохименко О.М., Трохименко А.Ю. Аналітичні реагенти й техніка приготування їхніх розчинів / За редакцією Тананайко О.Ю. Київ: ВПЦ «Київський університет», 2022. 592 с.

ДЛЯ ПОДАТОК

Н-46

Неорганічна, фізколоїдна та аналітична хімія [Текст]: конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Агрономія» галузі знань Н Сільське, лісове, рибне господарство та ветеринарна медицина спеціальності Н1 Агрономія денної та заочної форм навчання. /уклад. І. А. Мороз. – Луцьк: Луцький НТУ, 2026. – 120 с.

Комп'ютерний набір
Редактор

І.А. Мороз
І.А. Мороз

Підп. до друку «__»_____2026 р. Формат 60x84/16. Папір офс.
Гарн. Таймс. Ум. друк. арк. 7,5.
Тираж 50 прим.

Інформаційно-видавничий відділ
Луцького національного технічного університету
43018, м. Луцьк, вул. Львівська, 75
Друк – ІВВ Луцького НТУ