

В.Ф. Зінченко, Г.В. Федорова, В.В. Костік, В.Ф. Шевченко

ЗАГАЛЬНА, КОЛОЇДНА І НЕОРГАНІЧНА

ХІМІЯ

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

В.Ф. Зінченко, Г.В. Федорова, В.В. Костік, В.Ф. Шевченко

ЗАГАЛЬНА, КОЛОЇДНА І НЕОРГАНІЧНА

ХІМІЯ

К о н с п е к т л е к ц і й

ОДЕСА “ТЕС” – 2004

ББК 24
УДК 546/544

Друкується за рішенням Вченої ради Одеського державного екологічного університету (протокол №10 від 30.10.03 р.)

Зінченко В.Ф., Федорова Г.В., Костік В.В. та ін. Загальна, колоїдна і неорганічна хімія: Конспект лекцій – Одеса: Вид-во «ТЕС», 2004. – 134 с.

Конспект лекцій з загальної, колоїдної і неорганічної хімії призначений для студентів I курсу усіх напрямів денної форми навчання. Курс включає в себе три частини: 1. Загальна хімія; 2. Колоїдна хімія; 3. Неорганічна хімія.

У першій частині (розділи 1–4) розглянуто питання хімічної будови речовин, загальних закономірностей хімічних процесів, рівноваг у розчинах, електрохімічних процесів. Друга частина (розділ 5) присвячена розглядові гетеродисперсних систем та явищ, що в них відбуваються, в тому числі поверхневих, кінетичних, оптичних, стабільності та руйнуванню тощо. Третя частина (розділ 6) містить відомості про загальні властивості елементів (металів та неметалів), а також простих речовин і сполук, найважливіших для навколишнього середовища елементів.

Матеріал викладений у відповідності до програми курсів «Хімія» і «Загальна і колоїдна хімія» для майбутніх фахівців – екологів та гідрометеорологів.

© Одеський державний
екологічний університет,
2004

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУПНА Загальна хімія	
ЛЕКЦІЯ Предмет хімії. Основні поняття і закони.....	6
Розділ 1 Хімічна будова речовини.....	9
Лекція 1 Періодичний закон та електронна будова атомів елементів...	9
Лекція 2 Природа хімічного зв'язку та будова молекул.....	16
Лекція 3 Хімічна будова речовини у конденсованому стані.....	26
Розділ 2 Загальні закономірності хімічних процесів.....	33
Лекція 1 Термодинаміка хімічних процесів.....	33
Лекція 2 Хімічна рівновага.....	39
Лекція 3 Кінетика хімічних реакцій.....	42
Розділ 3 Розчини.....	49
Лекція 1 Загальна теорія розчинів.....	49
Лекція 2 Розчини електролітів.....	56
Лекція 3 Рівновага у розчинах електролітів.....	60
Розділ 4 Електрохімічні процеси.....	65
Лекція 1 Електрохімічна рівновага.....	65
Лекція 2 Електроліз.....	73
Лекція 3 Електрохімічна корозія металів.....	79
Розділ 5 Колоїдна хімія. (Гетеродисперсні системи).....	86
Лекція 1 Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості.....	86
Лекція 2 Поверхневі явища.....	90
Лекція 3 Стабільність та руйнування колоїдно-дисперсних систем.....	97
Розділ 6 Неорганічна хімія. (Хімічні властивості елементів та сполук).	102
Лекція 1 Загальні властивості металів.....	102
Лекція 2 <i>s</i> - та <i>p</i> -Метали.....	105
Лекція 3 <i>d</i> -Метали.....	112
Лекція 4 Газоподібні неметали.....	119
Лекція 5 Кристалеві неметали (металоїди).....	124
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	132

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

m – маса, $г$;
 M – молярна маса, $г/моль$;
 $M_{ек}$ – молярна маса еквіваленту, $г/моль$;
 V – об'єм, $л$ ($дм^3$);
 p – тиск, $Па$ ($атм.$);
 T – температура, K ;
 ρ – густина, $г/см^3$;
 $D(H_2)$ – відносна густина газу за воднем;
 ψ – хвильова функція;
 E – енергія, $кДж$;
 E_0 – енергія хімічного зв'язку, $кДж$ (eV);
 ℓ – відстань, $нм$;
 ℓ_0 – довжина хімічного зв'язку, $нм$;
 α – валентний кут;
 μ_d – дипольний момент, $Кл\cdot м$;
 U – внутрішня енергія, $кДж/моль$;
 W – робота, $кДж/моль$;
 Q – теплота, $кДж/моль$;
 H – ентальпія, $кДж/моль$;
 A, G – вільна енергія (Гельмгольца, Гіббса), $кДж/моль$;
 S – ентропія, $Дж/моль\cdot K$;
 K_c, K_p – константа хімічної рівноваги;
 ν_i – стехіометричний коефіцієнт;
 τ – час, $с$ ($хв, год$);
 ν – швидкість реакції, $моль/л\cdot с$;
 ω – масова частка;
 x – молярна частка;
 c – молярна концентрація, $моль/л$;
 c_m – молярність, $моль/кг$;
 ρ – масова концентрація, $г/л$;
 K_T, E_T – криоскопічна і ебуліоскопічна сталі, $K\cdot кг/моль$;
 α – ступінь електролітичної дисоціації;
 K, κ – електропровідність, питома електропровідність, $См, См/м$;
 $K_{\kappa}, K_o, K_z, K_n$ – константи кислотності, основності, гідролізу, нестійкості;
 u – рухливість іонів, $м/В\cdot с$;
 U, ε – загальна напруга, напруга гальванічного елемента, $В$;
 ϕ – електродний потенціал, $В$;
 R – опір, $Ом$;
 I – сила струму, $А$;
 Q – кількість електрики, $Кл$;
 z – кількість електронів, заряд;

k – електрохімічний еквівалент, $г/Кл$;
 j_k – катодна щільність струму, $А/см^2$;
 η_{H_2} – воднева перенапруга, $В$;
 d – розміри (діаметр) частинки, $см (м)$;
 D – ступінь дисперсності, $см^{-1}, (м^{-1})$;
 s, s^* – поверхня, $см^2 (м^2)$, питома поверхня $см^{-1}, (м^{-1})$;
 \bar{D} – коефіцієнт дифузії, $м^2/с$;
 η – в'язкість, $Пз$;
 λ – довжина хвилі світла, $нм (мкм)$
 n – показник заломлення;
 σ – поверхневий натяг, $Дж/м^2$;
 Γ – величина адсорбції, $моль/м^2$;
 θ – крайовий кут змочування.

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

ВСТУПНА ЛЕКЦІЯ ПРЕДМЕТ ХІМІЇ: ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ

1. Історія виникнення і розвитку хімії.
2. Основні поняття хімії.
3. Основні закони хімії.

Хімія виникла у дуже давні часи на Стародавньому Сході. Особливого розвитку у ті часи вона досягла у Стародавньому Єгипті, у якому досить високого розвитку досягло виробництво пахучих речовин, бальзамів для виробництва мумій, скла, надміцних фарб та барвників, ліків тощо. У ті часи хімія мала характер не науки, а збірника різноманітних (часто малозрозумілих) рецептів, що зберігалися у великій таємниці (в основному жрецькими). Сама назва предмета походить від тодішньої назви Єгипту – Хемі, що у перекладі означає “чорна земля” (чому – зрозуміло). Після завоювання Єгипту спочатку греками, потім римлянами, а потім арабами значна частина "хімічних" знань була загублена, але деяка збереглася і проникла до Європи, Арабського Сходу. Араби дали науці назву "аль-хімія", і під назвою алхімії вона більш як тисячоріччя існувала у багатьох середньовічних країнах. Головною метою алхімії було створення т.з. "філософського каменю", що міг нібито надати його авторові дві речі: вічне молоде життя і здатність перетворювати звичайні метали (мідь, залізо) на золото. Звичайно, ця мета була нездійсненою (та й нездійсненою), але алхіміки внесли значний вклад переважно у практичну частину предмета, винайшовши багато прийомів, зокрема дистиляцію, а також багато нових хімічних продуктів, зокрема сірчану кислоту ("купоросне масло") та спирт ("аль-кохоль"). Окремий відгалуженням алхімії пізньому середньовіччі стала **ятрохімія** – наука про ліки та методи їх вироблення та користування ними. Між іншими, ятрохіміки уперше почали широко застосовувати живе срібло ("ртуть") та його сполуки як лікувальні засоби (зокрема) хворого на венеричні хвороби саджали у яму, у якій на вогнищі кипіло у казані живе срібло; метод був дуже ефективним, хоча пацієнт згодом помирав від іншої хвороби – ртутного отруєння). Першою так би мовити науковою теорією хімії була теорія флогістона (Шталь, Бойль), що була створена у період Ренесансу (Відродження). Флогістон – це всепроникна, надлегка та невидима речовина. За допомогою флогістона нібито здійснювалися процеси окиснення та відновлення.

Основи хімії як наукового предмета були закладені такими вченими новітнього часу (починаючи з XVIII сторіччя) як М.В. Ломоносов, А.Л. Лавуаз'є; потім її становлення та розвиток відбувався завдяки таким вченим як А. Авогадро, С. Канніцаро, Дж. Дальтон, Дж. Пристлі, Г. Кавендиш, Ж.Л. Пруст, Ж.Л. Гей-Люссак, А.Л. Ле Шател'є, М.М. Зинін, А.М. Бутлеров, М.М. Бекетов, Д.І. Менделєєв, Д. У. Гіббс, М. Фарадей, С. Арреніус, В.Ф. Оствальд тощо. І зараз ні одна галузь людського життя (медицина, екологія, металургія, електроніка, транспорт і т. д.) не можуть обійтися без хімії. Хоча, як відомо,

подейкують: "Без хімії життя немає, а з нею його теж нема". Ломоносов висловився більш чітко: "Широко простирает химия руки свои в дела человеческие". І настільки широко, що екології доводиться займатися регулюванням, а іноді і виправленням наслідків бездумного господарювання хімії (але з допомогою хімії).

Предметом хімії є вивчення властивостей хімічних речовин, їх будови та хімічних перетворень. Як відомо матеріальна частина світу складається з двох тісно пов'язаних складових, (або форм) – **речовини** та **поля**. **Речовина** – це вид матерії, що у даних умовах має сталі конкретні фізичні та хімічні властивості. Хімічною формою руху речовини (матерії) є хімічне перетворення (хімічна реакція). Матеріальними носіями хімічної форми руху є атоми і молекули. **Молекула** – це найменша частинка речовини, що зберігає її хімічні властивості. Хоча деякі речовини (солі, метали) не мають молекулярної структури і у них інші складові. **Атом** – найменша складова частинка молекули, що обумовлює її склад та будову. Атоми і молекули речовини мають певну (дуже маленьку масу); для зручності було введено поняття відносної атомної (молекулярної) маси – це маса, виражена у атомних одиницях маси (а.о.м.), за яку прийнято 1/12 маси атому вуглецю $^{12}_6\text{C}$. Атомна або молекулярна маса показують, у скільки разів маса частинки є більшою за 1 а.о.м., тобто це – безрозмірні величини. Речовина характеризується **кількістю речовини**, одиницею якої є **моль**: моль – це кількість речовини, що містить певну кількість ($6.02 \cdot 10^{23}$ – стала Авогадро) молекул, (або інших структурних одиниць).

Елементи – це вид атомів, що характеризується певною сукупністю властивостей. Речовина в залежності від елементного складу може бути **простою** або **складною**. Проста речовина – це матеріальна форма існування елемента, це речовина, що складається з атомів одного й того ж елемента.

Алотропія – це явище існування елемента у формі декількох простих речовин. Так, елемент О існує в двох алотропних формах: кисень і озон; елемент Р – в трьох алотропних формах: білий, червоний і чорний фосфор; елемент С – у формах алмаз, графіт і карбін тощо. Ці форми можуть розрізнятися кількістю атомів у молекулі (O_2 и O_3), або характером хімічних зв'язків (алмаз, графіт, карбін), іноді – кристалічною структурою (α , β , γ -залізо). Ясно, що простих речовинна багато більше, ніж елементів.

Складна речовина, або **сполука** – це речовина, що складається з атомів декількох (як мінімум двох) елементів. Історично склався їх поділ на неорганічні (100000) та органічні (10 млн), з кожним роком їх кількість зростає завдяки роботі хіміків усього світу. У свою чергу, вони класифікуються на різні класи, типи, групи тощо. Другою характеристикою речовини є **молярна маса** – це маса 1 моль речовини; вона кількісно дорівнює молекулярній масі, але є розмірною величиною (*г/моль*).

1. Історично першим законом хімії був **закон збереження маси реагуючих речовин (Ломоносова – Лавуаз'є)**: "Маса усіх речовин, що вступає у реакцію, (реагентів), дорівнює масі усіх речовин, що утворюються внаслідок реакції (продуктів реакції)".

2. Важливу роль мав **закон сталості складу речовини (Ж.Л. Пруст)**: "Кожна хімічна сполука має цілком певний та сталий склад". Як наслідок, склад та властивості сполуки не залишають від способу її отримання.

3. **Закон еквівалентів (Дж. Дальтон, В.Ю. Ріхтер, У. Волластон).**

Спочатку дамо визначення еквіваленту. **Еквівалент** – це частина атому (молекули), що у ціле (n) число разів менша за нього (неї). Число n – **число еквівалентності** – показує здатність атома чи молекули вступати у хімічну взаємодію, і воно є змінним взагалі. Наприклад, для Н у його сполуках $n = 1$, для О у сполуках здебільшого $n = 2$ і т.д.

"Речовини взаємодіють між собою у масових співвідношеннях, пропорційних молярним масам їх еквівалентів":

$$m_1 : m_2 = E_1 : E_2.$$

4. Газові закони (для речовин газоподібних).

4.1. **Закон Авогадро**: "Рівні об'єми будь-яких газоподібних речовин при однакових фізичних умовах (температура, тиск) містять однакову кількість молекул".

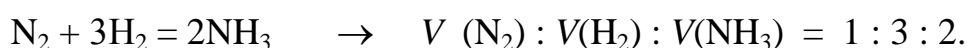
Наслідки:

4.1.1. Молярна маса будь-якої газоподібної речовини дорівнює подвоєній відносній густині її за воднем:

$$M_i = \frac{\rho_i}{\rho_{H_2}} \cdot 2 = 2D_i(H_2).$$

4.1.2. **Закон Жерара**: "1 моль будь-якої газоподібної речовини займає при однакових фізичних умовах один і той же об'єм". Запам'ятайте: 1 моль газоподібної речовини при нормальних умовах (0°C , або 273 К та 1 атм, або $1,013 \cdot 10^5$ Па, або 760 мм рт. ст. займає об'єм 22,4 л (дм^3).

4.1.3. **Закон Гей-Люссака**: "При однакових фізичних умовах об'єми газоподібних реагентів та продуктів реакції співвідносяться як стехіометричні коефіцієнти рівняння хімічної реакції":



У загальному вигляді стан газоподібної речовини описується рівнянням Клайперона – Менделєєва:

$$PV = m/M \cdot RT, \text{ або } PV = nRT,$$

де m – маса, M – молярна маса, n – кількість газоподібної речовини, P , V , T – тиск, об'єм, абсолютна температура, R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,313 Дж/моль·К.

РОЗДІЛ 1

ХІМІЧНА БУДОВА РЕЧОВИНИ

Лекція 1

Періодичний закон та електронна будова атомів елементів

1. Періодична система як графічне відображення періодичного закону.
2. Хвильові властивості електрона, що рухається в атомі. Квантові числа.
3. Електронна будова багатоелектронного атома.

На початку минулого сторіччя склалося уявлення про елементи.

Елемент – це вид атомів, яким властиві певні фізичні та хімічні властивості. Основною характеристикою елемента вважалося відносна **атомна маса**, тобто маса атому елемента, що вимірюється у певних атомних одиницях маси. Спочатку за а.о.м. брали масу атома водню, потім – 1/16 маси атому кисню, а нині – 1/12 маси атому вуглецю ізотопу $^{12}_6\text{C}$.

У другій половині XIX сторіччя вже були відомі декілька десятків елементів, а також атомні маси більшості з них. Постала нагальна потреба у систематизації елементів. Вчені (Д.А. Ньюлендс та У. Одлінг з Великої Британії, Л.Ю. Мейєр у Німеччині, А.Е.Б. Шанкуртуа у Франції та ін.) робили спроби створити таблиці, у яких розміщували елементи у порядку зростання їх атомних мас і знаходили якісь закономірності, але їм так і не вдалося винайти загальну закономірність у розташуванні елементів. Великий російський вчений-хімік Д. І. Менделєєв, спираючись на досвід своїх зарубіжних колег, винайшов її і сформулював періодичний закон: "**Властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться у періодичній залежності від атомних мас елементів**".

Графічним відображенням періодичного закону стала створена Д. І. Менделєєвим Періодична система. У ній кожному елементові присвоєний порядковий номер, і вони розташовані таким чином, щоб відображати періодичність хімічних властивостей елементів. Періодична система складається з горизонтальних рядів – періодів, а також вертикальних стовпців – груп. Усього наразі є 7 періодів та 8 груп. Періоди є малі, або короткі (I - III), великі, або довгі (IV - VI) та незавершені (VII). Елементи II та III періодів, у яких найбільш яскраво проявляється періодичність властивостей, іменуються типовими. Типові елементи та їх аналоги (тобто схожі на них за властивостями) складають головні підгрупи, а усі інші – побічні. Кожний період починається з лужного металу, а закінчується інертним елементом. Із зростанням атомної маси (точніше, порядкового номера) елемента у періоді відбуваються наступні зміни властивостей:

- а) найвища валентність звичайно зростає;
- б) металеві властивості зменшуються, а неметалеві – посилюються;
- в) основні властивості оксидів та гідроксидів послаблюються, а кислотні – посилюються.

Як приклад розглянемо III період. Na є яскраво вираженим металом, його оксид Na_2O та гідроксид NaOH мають сильноосновні властивості, валентність – 1. Mg є достатньо активним металом, MgO та Mg(OH)_2 мають основні властивості, валентність дорівнює 2. Al має металеві властивості, але Al_2O_3 та Al(OH)_3 є амфотерними, валентність – 3. Si вже є неметалом, хоча ще зберігає деякі риси металу (металевий блиск), SiO_2 і H_2SiO_3 мають слабокислотний характер, валентність – 4. P вже є типовим неметалом, P_2O_5 та H_3PO_4 мають кислотні властивості, валентність – 5. S є досить яскраво вираженим неметалом, SO_3 та H_2SO_4 мають сильнокислотні властивості, валентність – 6. Cl є дуже яскраво вираженим неметалом (газ), оксид Cl_2O_7 є ангідридом найсильнішої з кислот (HClO_4), валентність – 7. I, нарешті, Ar – інертний елемент, що не виявляє ні металевих, ні неметалевих властивостей (за агрегатним станом – газ, він стоїть ближче до неметалів).

Групи об'єднують елементи із схожими властивостями. Зокрема, звичайно найвища валентність елемента співпадає із номером групи, в якій він знаходиться. Так, елементи V групи мають найвищу валентність – 5. Із зростанням атомної маса елемента у групі властивості елементів змінюються наступним чином:

а) неметалеві властивості елемента послаблюються, а металеві – посилюються;

б) кислотні властивості оксидів та гідроксидів послаблюються, а основні – посилюються.

Розглянемо V групу, спочатку – головну підгрупу. N – типовий неметал (газ), N_2O_5 та HNO_3 мають сильнокислотні властивості. P – неметал (але одна з модифікацій – чорний фосфор виявляє деякі металеві ознаки), P_2O_5 та H_3PO_4 мають кислотні властивості; As ще зберігає властивості неметалу у своїх сполуках, але у простій речовині (металевий арсен) переважають металеві властивості (електропровідність та металевий блиск), As_2O_5 та H_3AsO_4 мають слабокислотні властивості. Sb і особливо Bi є вже типовими металами, хоча їх сполуки з найвищою валентністю (вони є нестійкими) зберігають слабкі кислотні властивості. У побічній підгрупі зміна властивостей елементів є не настільки суттєвою. Характерною особливістю є зростання стійкості сполук з найвищою валентністю (у протилежність до елементів головної підгрупи). Так у V найвища валентність – 5, але він проявляє у своїх сполуках також валентності 2, 3, 4; V_2O_5 і H_3VO_4 мають кислотні властивості. Nb виявляє валентності 4 і 5, тоді як Ta – тільки найвищу валентність – 5. Nb_2O_5 та Ta_2O_5 мають амфотерні властивості, хоча кислотний бік все-таки переважає.

Свого часу на основі відкритого ним же закону Д. І. Менделєєву вдалося не тільки уточнити атомні маси відомих же елементів, але й передбачити існування невідомих ще елементів, а також їх властивості. Пізніше ці елементи (Sc, Ga, Ge) були відкриті, що стало блискучим підтвердженням вірності періодичного закону. Але у Періодичній системі були, як здавалося б, недоліки: так, якщо брати до уваги лише атомну масу, елементи Ar і K; Co і Ni; Te і I слід було поміняти місцями, але це було б порушенням духу періодичного закону (що особливо помітно у першій парі: так, інертний елемент Ar тоді потрапив би

до I і групи і був би аналогом лужного металу Na, а K став би аналогом Ne, що було б явною нісенітницею). І головне, як писав Д. І. Менделєєв: "Ми не розуміємо причини періодичного закону". Великі надії наприкінці свого життя у розв'язанні цієї проблеми він покладав на щойно відкрите явище радіоактивності.

Дійсно, причину періодичного закону вдалося з'ясувати лише після встановлення електронної будови атому. На разі доведено, що атом складається з ядра, у якому міститься основна маса атому, та електронів, що рухаються навколо ядра на величезній (порівняно з розмірами ядра) відстані: так, розміри ядра складають приблизно 10^{-13} см, у той час як атома – 10^{-8} см. Ядро складається з **нуклонів**: протонів, що несуть позитивний заряд, та нейтронів, що не несуть заряду. Їх маси майже дорівнюють одна одній, а також атомній одиниці маси ($m_{p^+} = 1.0073$ а.о.м., $m_{n^0} = 1.0087$ а.о.м., $m_{e^-} = 0.00055$ а.о.м.). Але маса ядра виявляється меншою за маси усіх нуклонів, що його складають (т.з. дефект маси, що обумовлений дуже значними ядерними силами). Але в цілому атомна маса елемента приблизно дорівнює загальному числу нуклонів у ядрі, а порядковий номер – числу протонів. Атоми одного й того ж елемента, що містять різну кількість нейтронів у ядрі (при одній і тій же кількості протонів), а отже відрізняються своїми атомними масами, називаються **ізотопами**. Електронна будова атома є подібною до будови сонячної системи, однак, рух електронів навколо ядра відбувається за принципово іншими законами. Справа у тім, що електрон, що рухається, має подвійну природу: корпускулярну та хвильову.

Л. де Бройль, що висунув таке положення, запропонував вираз для довжини хвилі електрона: $\lambda = h/m_e v$, де h – стала Планка, m_e та v – відповідно маса електрона та його швидкість. Для електронної хвилі не існує траєкторії руху, а лише область простору, у атома вона розповсюджується. Е. Шредингер запропонував для опису руху електрона в атомі хвильове рівняння:

$$E_\psi = -\hbar^2 / 8\pi^2 m_e \cdot \nabla^2 \psi + E_n \psi,$$

де E – повна енергія електрона,

E_n – потенційна енергія, ψ – хвильова функція,



$$\nabla^2 \psi = \partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2.$$

Величина $|\psi|^2$ має зміст щільності ймовірності знаходження електрона у даній точці атому. Замість терміну "орбіта" для опису руху електрона в атомі застосовують поняття "орбіталь", що має смисл форми та розмірів частини простору атома, у якій ймовірність знаходження електрона є близькою до 1 (звичайно приймають $\omega \sim 0,9$). При вирішенні рівняння Шредингера виникають три квантових числа (відповідно до трьох вимірів простору для орбіталі). **Головне квантове число n** визначає енергію електрона у одноелектронному атомі і відповідно – номер енергетичного рівня:

n	1	2	3	4	5	6	7
	K	L	M	N	O	P	Q

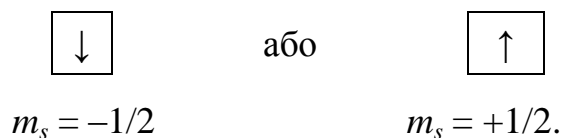
Найчастіше застосовують цифрове позначення номера енергетичного рівня. Чим більшим є n , тим більшими є розміри орбіталі. Друге, побічне квантове число l визначає симетрію (форму) орбіталі (і тому називається ще **орбітальним**):

$l = 0, 1, \dots, n-1$, або літерами s, p, d, f тощо. Літерні позначки числа l є більш застосовуваними. При $l = 0$ (тобто s) орбіталь має форму кулі ●,

p -орбіталь ($l = 1$) має гантелеподібну форму , d -орбіталі ($l = 2$) мають більш складні форми (). У багатоелектронному атомі енергія орбіталі залежить не тільки від n (тобто розмірів), але і від l (тобто форми) орбіталі, і тому число l визначає підрівень даного енергетичного рівня.

Третє квантове число – **магнітне m_l** , визначає проекцію вектора моменту імпульсу орбіталі на вектор напруженості зовнішнього магнітного поля, тобто орієнтацію орбіталі при наявності зовнішнього магнітного поля, а значить, і загальну кількість орбіталей на даному підрівні. Число приймає цілочисельні значення від $-l$ до $+l$, тобто усього $2l + 1$ значень. Звідси, на s -підрівні має бути лише 1 орбіталь, на p -підрівні – 3 орбіталі, на d -підрівні – 5 орбіталей, на f -підрівні – 7 орбіталей тощо. Часто орбіталь позначають схематично як \square , у такому вигляді вона іменується квантовою коміркою.

Електрон, окрім орбітального, має власний (спіновий) момент руху, або просто спін, який визначається **спіновим квантовим числом m_s** , яке, на відміну від n, l, m_l , приймає (набуває) не цілочисельні, а дробні значення: $m_s = +1/2, -1/2$. Квантові комірки з електронами, що мають певний спін, позначаються так:



В одноелектронному атомі (H) електрон взаємодіє лише із ядром. Картина значно ускладнюється для багатоелектронних атомів, у випадку яких електрони взаємодіють також між собою. Точне вирішення рівняння Шредингера у випадку таких атомів є неможливим. Приблизні квантовомеханічні розрахунки для багатоелектронних атомів дозволили дійти до наступних висновків:

1. Форма електронних орбіталей у багатоелектронному атомі зберігається без змін.
2. Стан електрона у атомі визначається тим же самим набором квантових чисел.
3. На відміну від атому водню, енергія електрона визначається не тільки головним, але і побічним квантовим числом.

Енергія однієї й тієї ж орбіталі зменшується із збільшенням порядкового номера елемента. Для визначення стану електрона у багатоелектронному атомі слід користуватися низкою правил, поміж яких є наступні:

1. **Принцип виключення, або заборони Паулі:** У атомі не має бути двох абсолютно однакових електронів, тобто таких, у яких всі чотири квантових числа (n, l, m_l та m_s) буди б однакові.

Внаслідок цього, орбіталь, що має певний набір n, l та m_l , має бути зайнятою не більш як двома електронами із протилежними (антипаралельними)

спінами, тобто $\uparrow\downarrow$. Такі електрони йменують спарованими на відміну від неспарованих. Звідси легко розрахувати загальну можливу кількість електронів на кожному підрівні, а отже й рівні, а саме: $N_e = 2(2l + 1)$, звідки $N_e(s) = 2$, $N_e(p) = 6$, $N_e(d) = 10$, $N_e(f) = 14$ тощо. Як нескладно показати, загальна кількість електронів на енергетичному рівні складає: $N_e = 2n^2$, тобто $N_e(1) = 2$, $N_e(2) = 8$, $N_e(3) = 18$ тощо.

2. Енергетичний принцип: «Найбільш сталий стан електрона у атомі відповідає мінімальному значенню його енергії». Такий стан іменується не збудженим, і для його переведення у збуджений стан необхідно витратити енергію. При зворотньому переході енергія виділяється (зокрема, у формі випромінювання). Цьому принципу відповідають наступні правила:

2.1. Правило Гунда: «Сталому стану атома відповідає такий розподіл електронів у межах підрівня, при якому абсолютне значення сумарного спіну атома є максимальним».

Так, 3 електрона на p -підрівні мають розташуватися за двома варіантами:



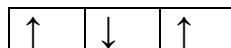
або



У той час як розміщення електронів за схемами



або



відповідають збудженим станам атома.

2.2. Правила В.М. Клечковського:

2.2.1. Перше правило Клечковського: «Мінімум енергії мають орбіталі із найменшою сумою головного та побічного квантового чисел ($n + l$)».

У відповідності з цим правилом, $E_{4s} < E_{3d}$, оскільки $4 + 0 < 3 + 2$.

2.2.2. Друге правило Клечковського: «При однакових значеннях суми ($n + l$) меншою є енергія підрівня із меншим значенням головного квантового числа (n)». Наприклад, $E_{3d} < E_{4p}$, оскільки $3 + 2 = 4 + 1$, але $3 < 4$.

2.3. Правило d^5 , d^{10} (f^7 , f^{14}): «Стани d^5 , d^{10} мають більшу сталість, ніж d^4 , d^9 відповідно (f^7 та f^{14} більш сталі, ніж f^6 , f^{13})».

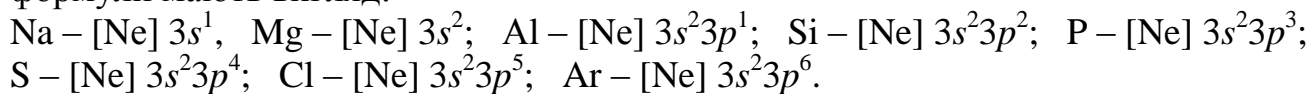
Цим правилом пояснюється явище т.з. "проскоку" електронів у випадку атомів Cr ($4s^2 3d^4 \rightarrow 3d^5 4s^1$) або Cu ($4s^2 3d^9 \rightarrow 3d^{10} 4s^1$).

Розглянемо, як відбувається послідовне заповнення електронів станів атомів від водню і далі. У атомі Н є лише 1 електрон, що займає $1s$ -підрівень, за схемою: $1s^1$. Такі схеми носять назву електронних формул (або електронних конфігурацій) атомів. Електронна формула атому He має вигляд $1s^2$, і така структура є дуже стабільною. У атомі наступного елемента – Li, що починає II період, починається заповнення рівня з $n = 2$, і електронна формула його $1s^2 2s^1$. Електронні формули наступних елементів мають вигляд: Be – $1s^2 2s^2$; B – $1s^2 2s^2 2p^1$; C – $1s^2 2s^2 2p^2$; N – $1s^2 2s^2 2p^3$; O – $1s^2 2s^2 2p^4$; F – $1s^2 2s^2 2p^5$; Ne – $1s^2 2s^2 2p^6$. У вигляді квантових комірок для Ne запис електронної формули має бути таким:



тобто усі комірки є зайнятими.

Такі електронні структури виявилися дуже сталими і отримали назву завершених. Вони мають особливе позначення: [He], [Ne] тощо. Для елементів III періоду йде заповнення 3s- та 3p-підрівнів, їх електронні формули мають вигляд:



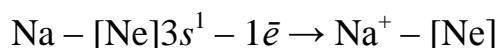
Звідси видно наступне: а) номер електронного рівня, що заповнюється електронами (він називається **зовнішнім**), відповідає номеру періоду, у якому міститься елемент; б) електронні формули зовнішнього рівня елементів-аналогів подібні; в) кількість електронів на зовнішньому рівні дорівнює номерові групи, у якій міститься даний елемент (це стосується, як буде з'ясовано у подальшому, лише елементів головних підгруп). Формування електронних структур елементів IV періоду починається з рівня $n = 4$: К – [Ar] $4s^1$; Са – [Ar] $4s^2$, оскільки $E_{4s} < E_{3d}$, але і в подальшому знову заповнюється 3-й рівень (3d-підрівень): Sc – [Ar] $4s^2 3d^1$ і т.д. аж до Cr, у якому відбувається "проскок" електрона: Cr – [Ar] $4s^1 3d^5$, а далі все знову нормалізується, аж поки у випадку міді знову не трапляється той же "проскок": [Ar] $4s^1 3d^{10}$. Завершується забудова 3d-підрівня у елемента Zn – [Ar] $4s^2 3d^{10}$.

Як видно, у цих елементів, що починають побічні підгрупи, на зовнішньому електронному рівні атомів міститься 1-2 електрони. Далі у атомів елементів від Ga до Kr відбувається забудова 4p-підрівня, і Kr завершує IV період. У елементів V періоду все відбувається аналогічним чином.

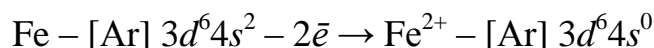
У випадку VI періоду картина ускладнюється тим, що у наступного за La елемента Се починається забудова 4f-підрівня, і це відбувається у 14 елементів, що є дуже подібними до La і тому здобули назву "лантаноїди", або "лантаніди". Заповнення 4f-підрівня дещо спотворює електронні структури наступних за лантаноїдами елементів. Аналогічним чином іде формування електронних структур атомів елементів незавершеного VII періоду. Таким чином, ми бачимо, що електронні структури зовнішніх рівнів періодично повторюються, і саме це є причиною періодичного закону, який у сучасному формулюванні має вигляд:

"Властивості елементів і сполук знаходяться у періодичній залежності від порядкового номера елемента, що в свою чергу визначається зарядом ядра атома".

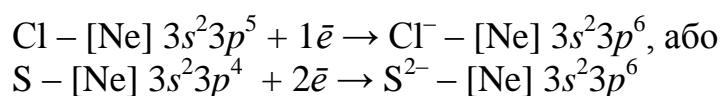
Так, металеві властивості елементів пов'язані із здатністю атомів віддавати електрони із зовнішніх енергетичних рівнів з утворенням позитивно заряджених іонів – катіонів. Цей процес у випадку Na можна зобразити наступним чином:



Слід зазначити, що електрони відриваються саме з зовнішнього рівня, незважаючи на порядок заповнення електронних підрівнів. Наприклад, при утворенні іона Fe^{2+} :



До речі, такі записи носять назву електронних формул іонів. Мірою здатності атома елемента втрачати електрони є **енергія іонізації** (E_i) – це енергія, яку потрібно надати атомові для відриву електрона. Можна відірвати послідовно 1, 2, 3 і т.д. електронів, і для відриву кожного наступного електрона потрібна все більша енергія. Чим більшою є енергія іонізації, тим слабкішими є металеві властивості елемента. Зрозуміло, що чим менша кількість електронів є на зовнішньому рівні і чим більшим є його номер, тим легше відірвати електрони від атома, тобто сильнішими є металеві властивості. Звідси зрозумілим: є зменшення їх у періоді і посилення у групі із збільшенням порядкового номера елемента. Неметалеві властивості елемента у першу чергу визначаються здатністю їх атомів, навпаки, приєднувати до себе електрони (що, між іншим, видаляються з атомів металів). При цьому електрони доповнюють зовнішній рівень до завершеного:



В обох випадках утворюються (на відміну від металів) негативно заряджені іони – **аніони**. При цьому виділяється енергія, що має назву спорідненість до електрона (E_e). Чим більшою є E_e , тим виразнішими є неметалеві властивості елемента. Для більшості металів E_e є меншою за 0, а найбільшими значеннями її відрізняються типові неметали (галогени, кисень, сірка тощо). Зрозуміло, що чим ближчою є електронна структура зовнішнього рівня до завершеної, тим легше її завершити, тобто тим більшою повинна бути величина E_e . При цьому, чим нижчою є енергія зовнішнього рівня (тобто меншою величина n), тим легше приєднуватиметься електрон до атома, тобто тим більшою буде величина E_e .

Тому слід очікувати на зростання E_e зліва направо у періоді і зменшення E_e згори донизу у групі. Слід зазначити, що як у випадку E_i , так і E_e цей процес не є строго монотонним. Як ми відзначали, енергія орбіталі зменшується із збільшенням числа електронів на енергетичному рівні, а це має призводити до зменшення розміру атомів; і саме через це атоми лужних металів мають найбільші розміри. У той же час зростання номера енергетичного рівня має призводити до збільшення енергії орбіталей і, отже, зростання розмірів атомів. Саме тому розміри атомів (наприклад, лужних або лужноземельних металів) зростають згори донизу у групі.

І, нарешті, з'ясування електронної будови атому та зв'язку її із положенням елемента у Періодичній системі дозволила зміцнити сам Періодичний закон, а також дещо уточнити класифікацію елементів. Так, остання була доповнена наступним чином: елементи, в атомах яких відбувається забудова s -підрівня (лужні та лужноземельні елементи головних підгруп I–II груп здобули назву " s -елементи", p -підрівня (елементи головних підгруп III – VII груп) – " p -елементи", d -підрівня (елементи побічних підгруп) – " d -елементи", f -підрівня (лантаніди і актиноіди) – " f -елементи".

Крім того, з'ясувалися якісні та кількісні критерії поділу всіх елементів

на метали (що складають ~ 80 % всіх елементів) та неметали. Так, зокрема, метали, як з'ясувалося – це елементи, що містять на зовнішньому рівні невелику (звичайно, 1-3) кількість електронів, у той час як неметали – досить значну (звичайно, 4-7) кількість електронів.

Лекція 2

Природа хімічного зв'язку та будова молекул

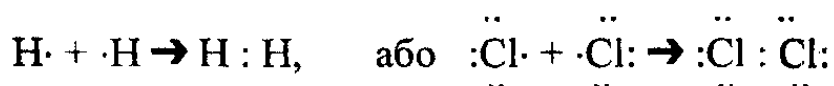
1. Іонний тип зв'язку.
2. Ковалентний тип зв'язку, валентність.
3. Поляризація ковалентного зв'язку.
4. Металевий та водневий типи зв'язку.
5. Будова молекул з ковалентними зв'язками.

Проблема хімічного зв'язку є центральною в хімії. Тільки з її вирішенням стає можливим пояснити будову та властивості речовини, а також її хімічні перетворення.

Розвиток цієї проблеми йшов у двох історично визначених напрямках: створення теорії іонного зв'язку (Г.Г. Магнус, В. Коссель) і теорії ковалентного зв'язку. У теорії іонного зв'язку завершення електронних рівнів та стабілізація атомів елементів досягається за рахунок передачі електронів від атомів металів до атомів неметалів із утворенням катіонів та аніонів (як це було розглянуто на минулій лекції); наприклад, у випадку сполуки NaCl хімічний зв'язок утворюється за рахунок електростатичного притягування між катіоном Na^+ $[\text{Ne}]4s^0$ та аніоном Cl^- $[\text{Ne}]4s^2p^6$, тобто цей зв'язок можна позначати як Na^+Cl^- . Але застосовність цього метода є надто обмеженою, а саме лише тими сполуками, що утворені за рахунок взаємодії типових металів (лужних, лужноземельних) та типових неметалів (галогенів, а також кисню, сірки).

У випадку інших сполук, особливо утворюваних неметалами між собою, застосовність метода є проблематичною, а у випадку простих речовин (наприклад, H, Cl, O, S, P) – і зовсім неможливою.

Згідно з методом ковалентного зв'язку, завершення електронних рівнів до 8 (або 2) досягається утворенням спільних електронних пар, наприклад:

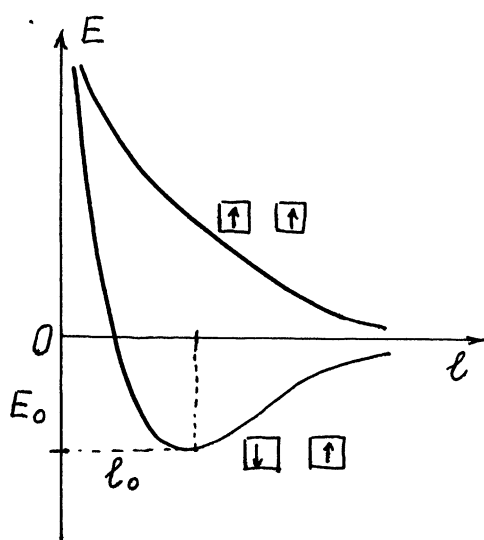


Розвиток квантовомеханічних уявлень дозволили пізніше В.Г. Гайтлеру та Ф. Лондону з'ясувати причину утворення подібних електронних пар, що було зроблено спочатку на прикладі найпростішої з усіх молекул – молекули H_2 . Згідно із проведеними розрахунками, при антипаралельному спрямуванні спінів електронів атомів, що взаємодіють, відбувається перекриття електронних хмар, за рахунок чого у міжядерній області зростає щільність електронної хмари,

тобто утворюється надлишковий від'ємний заряд $-\delta$, до якого стягуються ядра атомів. У випадку паралельних спінів відбувається обернений процес, і ядра атомів відштовхуються. Це відображається енергетичною діаграмою молекули H_2 , на якій за нульове прийняте значення енергії невзаємодіючих атомів водню.

З діаграми (рис. 1) витікає, що лише при антипаралельному спрямуванні спінів електронів є область, де енергія системи є меншою за суму енергій невзаємодіючих атомів, тобто відбувається вигреш енергії і, як наслідок, стабілізація системи.

Найбільш вигреш енергії (E_0) називається енергією зв'язку, а відповідна міжядерна відстань (l_0) – довжиною зв'язку.



Таким чином можна зробити висновок: ковалентний зв'язок є результатом збільшення міжядерної електронної щільності внаслідок перекриття електронних орбіталей взаємодіючих атомів, причому на кожній орбіталі має бути по одному електрону із антипаралельними спінами. Слід також відзначити, що найвигіднішим є перекриття у напрямку найбільшої електронної щільності.

Все це обумовлює дві характерні риси ковалентного зв'язку: а) насичуваність; б) спрямованість, що в свою чергу, обумовлює певну структуру молекул із ковалентними зв'язками. Важливою характеристикою ковалентного зв'язку є також його жорсткість, тобто здатність його опиратися зміні довжини під зовнішньою дією.

Рис. 1.

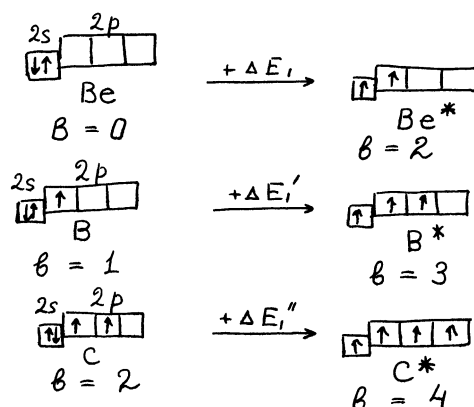
На енергетичній діаграмі жорсткість характеризується крутістю кривої поблизу мінімуму, тобто величиною $dE/dl \big|_{l \rightarrow l_0}$. Чим більшою є енергія зв'язку, тим меншою є його довжина і тим більшою є жорсткість (це є цілком вірним лише для однотипних сполук, наприклад, HF, HCl, HBr, HI).

Метод валентних зв'язків дозволяє уточнити поняття валентності. Як відомо валентність – це здатність атома утворити певну кількість хімічних зв'язків із іншими атомами. Число останніх дорівнює числу спільних електронних пар (або пар орбіталей, що перекриваються), а їх кількість, у свою чергу, визначається кількістю неспарованих електронів, наявних у даному атомі. На прикладі другого періоду покажемо з позицій цього методу, які валентності проявляють атоми елементів.

Елемент	Електронна формула зовнішнього рівня	Квантові комірки	Валентність
Li	$2s^1$		I
Be	$2s^2$		0
B	$2s^2 2p^1$		I
C	$2s^2 2p^2$		II
N	$2s^2 2p^3$		III
O	$2s^2 2p^4$		II
F	$2s^2 2p^5$		I
Ne	$2s^2 2p^6$		0

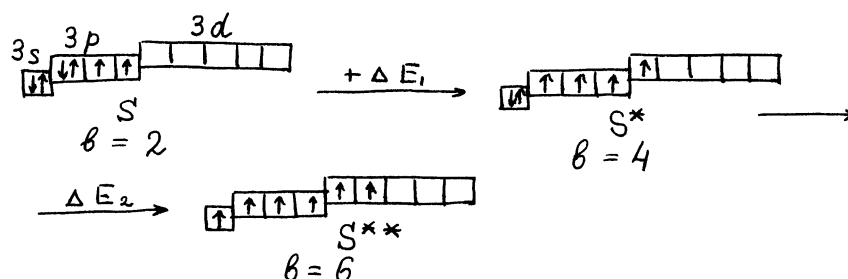
З наведеної таблиці видно, що оцінена таким чином валентність більшості елементів (Li, N, O, F, Ne) є для них характерною (LiH, NH₃, H₂O, HF, Ne – інертний елемент), але для деяких з них Be, B, C – не відповідає дійсності. У методі валентних зв'язків ця невідповідність легко усувається за рахунок поняття "**промотування**": це явище збудження атому із руйнуванням пари електронів, що супроводжується поворотом спіну одного з електронів та перекиданням останнього на вищий підрівень.

Це відбувається тоді, коли енергія, що витрачається на промотування, відшкодовується за рахунок енергії перекриття електронних орбіталей при наступному утворенні зв'язку. Наприклад:



Процес промотування відбувається тим легше, чим далі від ядра розташований зовнішній рівень і чим ближчими є енергетичні рівні. У хімічних процесах промотування можливе лише у межах одного й того ж енергетичного

рівня. Різною кількістю підрівнів на зовнішньому рівні пояснюється різна валентність, яку виявляють елементи-аналоги II і III (а також наступних) періодів. Так, елементи N, O, F проявляють лише валентність 3, 2 і 1, відповідно, а їх аналоги – більш високу валентність: так, для P валентність може бути 3 і 5, для S – 2, 4 і 6; для Cl – 1, 3, 5, 7. Це пояснюється наявністю у них 3*d*-підрівня; наприклад, у випадку S:



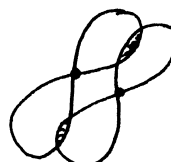
Розглянемо більш детально характеристики ковалентного зв'язку. Енергія зв'язку визначає його міцність, тобто, чим більшою є величина E_0 , тим більша енергія потрібна для його руйнування. Енергія зв'язку є тим більшою, чим більшим є ступінь перекриття електронних орбіталей, що, в свою чергу, пов'язане із їх симетрією (тобто формою). Так, для *s*-орбіталей, що мають сферичну форму, електронна щільність є однаковою в усіх напрямках. У випадку *p*-, *d*- або *f*-орбіталей напрямком найбільшої електронної щільності є продольна вісь "гантелі" (у випадку *d*- і *f*- орбіталей їх декілька). Якщо зв'язок між атомами є кратним, тобто складається із декількох зв'язків (наприклад, у молекули N₂ він є потрійним N ≡ N), то лише для однієї пари *p*-орбіталей є можливість для перекриття у напрямку найбільшої електронної щільності, тобто за схемою:



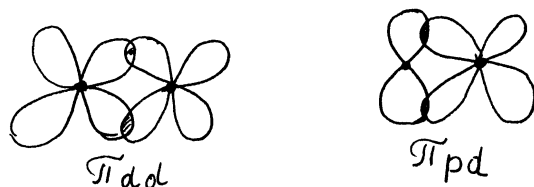
Інші орбіталі, що розташовані перпендикулярно до даних орбіталей, вимушені перекриватися боковими частинами, тобто не у напрямку найбільшої електронної щільності:



або



Перший варіант призводить до утворення найміцнішого із зв'язків (σ -зв'язок), інші два – до слабших зв'язків (π -зв'язки). Зрозуміло, що *s*-орбіталі можуть утворювати тільки σ -зв'язки, *d*-орбіталі можуть також утворювати π -зв'язки, або перекриттям між собою, або із *p*-орбіталами:



Слід зазначити, що у так би мовити "чистому" вигляді ковалентний зв'язок утворюється лише між однаковими атомами (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , S_8 тощо). Такий зв'язок носить назву гомеоплярного або неполярного ковалентного зв'язку. У більшості неорганічних та органічних речовин (сполуках) молекули складаються з атомів різних елементів. У цьому випадку область підвищеної електронної щільності при перекритті зсувається у бік одного з атомів, що має більшу здатність перетягувати до себе електронну хмару. Кількісна міра цієї здатності іменується **електронегативністю**. За Р.С. Маллікеном, вона визначається як напівсума енергії іонізації (E_i) та спорідненості до електрона (E_e), тобто:

$$\chi = (E_i + E_e) / 2$$

Л.К. Полінг визначав χ з термохімічних даних. Є інші методи оцінки електронегативностей, що дають достатньо близькі результати. Для елементів I-III періодів відносні значення χ становлять:

H 2.1;

Li – 1.0; Be – 1.5; B – 2.0; C – 2.5; N – 3.1; O – 3.5; F – 4.0;

Na – 0.9; Mg – 1.2; Al – 1.6; Si – 1.8; P – 2.2; S – 2.6; Cl – 3.0.

Отже величина χ є періодичною функцією від порядкового номера елемента, зростаючи у періоді та зменшуючись у групі. Таким чином, область перекриття зсувається у бік атома із більшим значенням χ , і той набуває від'ємного заряду $-\delta$, у той час, як атом-партнер – позитивного заряду $+\delta$ ($0 < \delta \leq 1$), тобто зв'язок набуває властивостей диполя, і відстань між центрами ваги зарядів на його кінцях носить назву **довжини диполя** (l_d). Тому такий зв'язок має назву гетероплярного, або просто полярного. Експериментально визначати величини δ або l_d дуже важко, на відміну від їх добутку, що називається **дипольним моментом** зв'язку: $\mu = \delta l_d$, який є векторною величиною, напрямком якої вибирається від $-\delta$ до $+\delta$. Одиницею μ є дебай (D). Якщо прийняти $\delta = e$, то можна розрахувати наведену довжину диполю: $l'_d = \mu_d / e$; ($D = 10^{-18}$ ел. ст. од. см). Кількісною мірою зсуву області перекриття є полярність зв'язку, яку можна оцінити з величини δ . Але частіше її оцінюють за критерієм Полінга:

$$P = l_d / l_0 = \mu_d / e \cdot l_0$$

Л.К. Полінг також запропонував формулу для оцінки полярності зв'язку з різниці електронегативностей атомів ($\Delta\chi$): $P = 1 - e^{-\Delta\chi/4}$. З цієї формули витікає, що чим більшою є величина $\Delta\chi$, (тобто чим сильніше відрізняються за електронегативністю атоми елементів), тим більшою є полярність зв'язку.

Залежність $P = f(\Delta\chi)$ при незначних $\Delta\chi$ є близькою до прямолінійної. При досить значних величинах $\Delta\chi$ (≥ 2) полярність зв'язку стає досить значною

(≥ 0.6), і за своїми властивостями він все більше нагадує іонний зв'язок, втрачаючи ризик ковалентного. Але навіть для таких іонних сполук, як NaCl, KF тощо спостерігаються залишки ковалентного зв'язку ($P = 0,8 \div 0,9$, тобто не сягає 1).

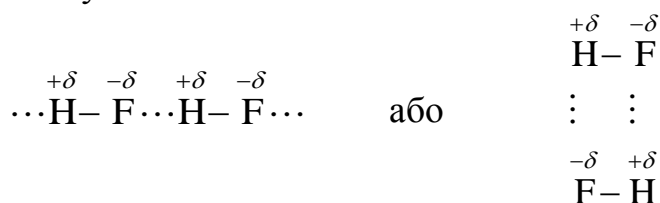
Таким чином, іонний зв'язок можна представити як ковалентний зв'язок зі значною полярністю. Дипольні моменти іонних зв'язків складають вельми значні величини – до $12 D$.

Особливим видом хімічного зв'язку, що має місце лише для конденсованих систем (рідини, кристал) є **металевий зв'язок**. Цей зв'язок реалізується за рахунок не пари електронів, а великої кількості делокалізованих електронів, що знаходяться у взаємодії з іонами та нейтральними атомами металу. Метод валентних зв'язків неспроможний пояснити цей тип зв'язку. Це можливо за методом молекулярних орбіталей (що буде розглянутий наприкінці теми).

Іншим видом хімічного зв'язку, що є проміжним між чисто фізичною міжмолекулярною взаємодією та ковалентним зв'язком, є **водневий зв'язок**. Це зв'язок між двома надто полярними молекулами за рахунок атома водню однієї молекули і атома неметалу іншої молекули. При цьому відбувається притягування сильно "оголеного" до протона атома водню до електронної оболонки атома неметалу сусідньої молекули.

Необхідними умовами прояву водневого зв'язку є: наявність у молекули атома водню; атом неметалу у молекулі має надвисоку χ ; атом неметалу має незначні розміри. Останнім двом умовам задовольняють атоми N, O, F, і тому водневий зв'язок повною мірою проявляється у простих неорганічних сполуках цих неметалів з воднем (NH_3 – амоніак, H_2O – вода, HF – фтороводень), а також у чисельних сполуках (у тому числі органічних), що містять зв'язки N – H, O – H, зокрема лугах, кислотах, амінах, спиртах тощо.

Водневий зв'язок у HF позначається таким чином:



Наявність водневого зв'язку пояснює багато з особливостей фізико-хімічних властивостей NH_3 , H_2O , HF, зокрема аномально високі температури топлення та кипіння. Водневий зв'язок не є надто міцним – він на 1-2 порядки є слабкішим за чисто ковалентний зв'язок (не перевищує 10 кДж/моль), але цього достатньо для асоціації молекул у рідкому і навіть у газоподібному стані. Водневий зв'язок у білках робить останні здатними до життєдіяльності. Знання методу валентних зв'язків дозволяє розглянути таке питання, як структура і властивості молекул, оскільки спрямованість, насичуваність та енергія ковалентних зв'язків цілком визначають будову та енергетичні параметри молекул.

Слід зазначити, що хоч квантово-хімічні розрахунки дозволяють зробити деякі оцінки у цьому питанні, вичерпну інформацію дають лише експе-

риментальні методи. Найважливішими серед них є молекулярна спектроскопія, дієлькометрія та визначення магнітних властивостей. Молекулярні спектри визначаються енергіями електронних переходів ($E_{ел.}$), коливального ($E_{кол.}$) та обертового ($E_{об.}$) рухів молекули. Геометрію молекули здебільшого визначають з коливальної (а також обертової) частин спектру. Під геометрією молекули у вузькому смислі розуміють довжини зв'язків, а також значення кутів між ними (валентних кутів), а також послідовність зв'язків у молекулі. Кожному зв'язку у молекулі відповідає певна характеристична частота у молекулярному спектрі.

Так, зв'язкові Cl – Cl відповідає хвильове число $564,9 \text{ см}^{-1}$, Н – Cl – $2990,9 \text{ см}^{-1}$, О – Н – $3737,9 \text{ см}^{-1}$. Завдяки цьому можна "знайти" ці зв'язки у більш складних молекулах. Із значень характеристичних, а також інших частот на спектрі можна робити певні висновки про геометрію молекул. Розрізняють валентні та деформаційні коливання із зміною довжини (l_0) або валентного кута (α).

В дієлькометричному методі визначають діелектричну проникність, а також її температурну залежність, з яких розраховують дипольні моменти молекул. Лише для двохатомних молекул μ_d хімічного зв'язку і молекули співпадають. Для багатоатомних молекул ці величини можуть кардинально розрізнятися, оскільки величина μ_d є векторною. Так, для високосиметричних молекул μ_d може дорівнюватися нулю, незважаючи на значну полярність окремих зв'язків у молекулі: таке явище має місце у молекулах SF₆ або BeCl₂ з сильнополярними зв'язками S – F або Be – Cl. Дипольний момент кутової молекули H₂O ($1.84 D$) не дорівнює ні $\mu_{d \text{ O-H}}$ ($1.58 D$), ні сумі $\mu_{d \text{ O-H}} + \mu_{d \text{ O-H}}$ ($3.16 D$).

Розглянемо, як метод валентних зв'язків (ВЗ) пояснює структуру молекул. Зрозуміло, що структура двохатомних молекул (H₂, Cl₂, HCl) має завжди бути лінійною, оскільки існує лише одна лінія зв'язку:

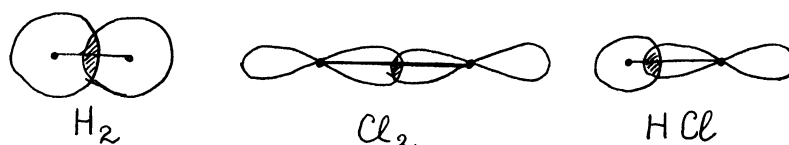


Рис. 2.

Дещо складнішою є ситуація у випадку молекули N₂ (кратні зв'язки). За лінію зв'язку приймають відтинок прямої, що сполучає центри атомів, що взаємодіють, крізь область перекриття орбіталей. Цей метод можна пояснити структуру найпростіших багатоатомних молекул з одинарними зв'язками, використовуючи як основний критерій спрямованості зв'язку. Розглянемо структуру молекул H₂O і NH₃. Як витікає з комірчаної структури зовнішнього рівня O, в утворенні зв'язків беруть участь дві p-орбіталі, що спрямовані під прямим кутом (третя орбіталь із парою електронів участі у перекритті не бере).

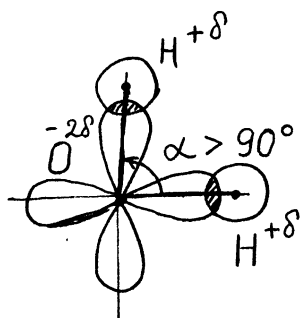


Рис. 3.

З цієї схеми витікає, що валентний кут α має дорівнювати 90° . Але експериментально розраховане значення $\alpha_{\text{H-O-H}}$ становить $104^\circ 30'$. У методі ВЗ це пояснюється поляризацією зв'язків O-H, внаслідок чого на атомах H утворюється позитивний заряд ($+\delta$), а на атомі O – від'ємний заряд (-2δ). Диполі – зв'язки H – O – відштовхуються своїми позитивно зарядженими полюсами, збільшуючи валентний кут. У аналогічній за структурою молекулі H_2S валентний кут значно ближчий до прямого, складаючи 92° , через значно меншу полярність зв'язків H – S.

У молекулі NH_3 в утворенні зв'язків беруть участь три p -орбіталі $2p$ -підрівня атому азоту, тому молекула має бути просторовою (типу тригональної піраміди із атомом N у вершині та трьома атомами H у основі) з трьома валентними кутами, що є дещо більшими за 90° (а саме $107^\circ 48'$) через причини, аналогічні для молекули H_2O .

У аналогічних за структурою молекулах PH_3 або AsH_3 валентні кути є близькими до 90° . Дещо складніше пояснити геометрію молекул, що утворені атомами елементів у збудженому стані. З'ясувалося, що при цьому відбувається докорінна зміна форми та спрямованості орбіталей: замість s - і p -орбіталей у атома Be^* , наприклад, утворюються нові орбіталі у тій же кількості. Цей процес називається **гібридизацією**. Тип гібридизації визначається як кількістю вихідних валентних орбіталей, так і кількістю атомів-партнерів. Кожному типові гібридизації відповідає власна геометрична модель: так, sp - або pd -гібридизації відповідає модель прямої лінії; sp^2 , dp^2 , sd^2 – рівнобічний трикутник; sp^3 , sd^3 – тетраедр; pd^2 – тригональна піраміда; sp^2d – квадрат; sp^3d^2 – октаедр тощо. На базі концепції гібридизації пояснюються структури молекул, наприклад, BeCl_2 , BH_3 , CH_4 . В атомі Be^* відбувається sp -гібридизація орбіталей (дві орбіталі Be^* та наявність двох партнерів-атомів Cl). Це відповідає лінійній структурі молекули BeCl_2 з валентним кутом $\alpha = 180^\circ$. Як витікає з векторної діаграми, молекула має бути в цілому неполярною:

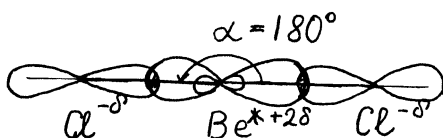


Рис. 4.

Молекула BH_3 повинна мати форму трикутної плоскої зірки, оскільки в атомі B^* відбувається sp^2 -гібридизація орбіталей. Валентний кут має складати 120° , а молекула має бути неполярною, як це впливає з її векторної діаграми:

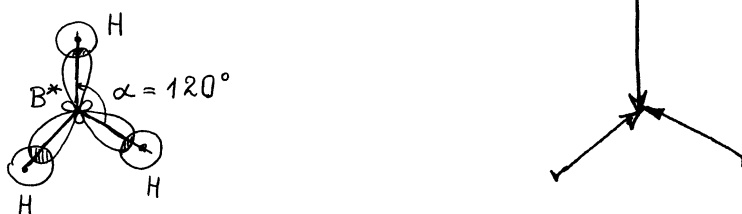


Рис. 5.

У випадку молекули CH_4 в атомі C^* відбувається sp^3 -гібридизація (наявність 4-х валентних орбіталей і 4-х партнерів–атомів Н).

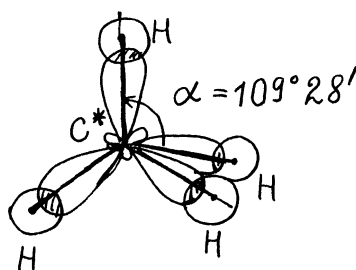


Рис. 6.

Молекула має бути тетраедричної форми, тобто мати просторову структуру з валентними кутами $\alpha = 109^\circ 28'$ ("тетраедричний кут"). Як можна показати за допомогою векторної діаграми, сумарний дипольний момент молекули дорівнює 0, отже, молекула є неполярною.

Молекула CO_2 є прикладом молекули, у яких чотирьохвалентний атом вуглецю (C^*) утворює подвійні зв'язки, у даному випадку, з атомами кисню; оскільки останніх є два, у атомі C^* відбувається sp -гібридизація орбіталей, а дві p -орбіталі залишаються негібридизованими (вони розташовані перпендикулярно до гібридизованих орбіталей). Валентні p -орбіталі (по дві у кожного з атомів О) перекриваються з валентними орбіталями C^* різним чином: за σ -типом – з гібридизованими і за π -типом – з негібридизованими орбіталями:

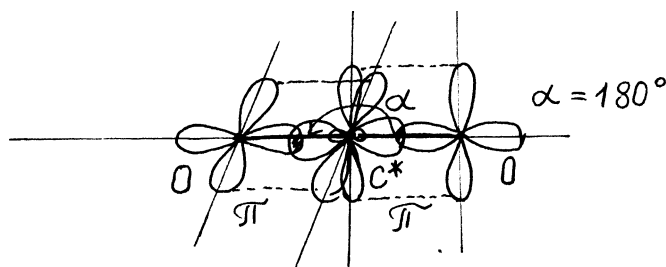


Рис. 7.

Зі схеми випливає, що молекула CO_2 має лінійну форму ($\alpha = 180^\circ$) і є неполярною (незважаючи на значну полярність зв'язків $\text{C} = \text{O}$). Розглянутий вище метод валентних зв'язків (електронних пар) при всій ясності та наочності має багато вад. Так, він неспроможний пояснити характер зв'язків у молекулах з надлишковим (NO , NO_2) або с недостатнім (B_2H_6) числом електронів, органічних сполуках зі спряженими зв'язками (бензол) і, особливо, з металевим зв'язком.

Більш загальним (хоча і менш наочним) є **метод молекулярних орбіталей** (МО) (Ф. Гунд, Р.С. Маллікен), основи якого розглянемо дуже стисло. У цьому методі молекула розглядається як багатоядерний атом, у якому валентні орбіталі кожного з атомів зникають і виникають спільні для всієї молекули молекулярні орбіталі; електрони розташовуються по молекулярних орбіталях аналогічно атомним з дотриманням викладених раніше принципів та правил.

У найпростішому варіанті методу МО молекулярні орбіталі представляються як лінійні комбінації вихідних атомних орбіталей:

$$\psi_{\text{МО}} = \alpha_1 \psi_1 \pm \alpha_2 \psi_2,$$

де $\psi_{\text{МО}}$, ψ_1 , ψ_2 – хвильові функції молекулярних та атомних орбіталей, α_1 та α_2 – коефіцієнти внесків кожної з атомних орбіталей;

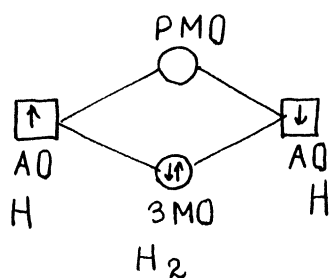
знак "+" відповідає **зв'язуючій** молекулярній орбіталі (ЗМО), енергія якої є меншою за енергію атомних орбіталей, а "-" – розкришуючій молекулярній орбіталі (РМО) з підвищеною енергією.

Утворювати МО між собою можуть лише атомні орбіталі, близькі за своєю геометрією та енергією. Кількість МО дорівнює кількості вихідних атомних орбіталей. Важливою характеристикою є порядок зв'язку (ПЗ), що дорівнює:

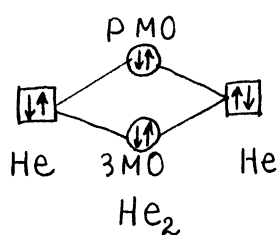
$$\text{ПЗ} = \Delta N_e / N_a = (N_e(\text{ЗМО}) - N_e(\text{РМО})) / N_a,$$

де N_e – кількість електронів на зв'язуючих та розкришуючих молекулярних орбіталях, N_a – число атомів.

Величина ПЗ може бути цілочисельною або дробною, але додатною, інакше хімічний зв'язок не утвориться. Як приклад розглянемо з позицій методу МО молекулу H_2 . Енергетичну діаграму цієї молекули зображено схемою а:



а



б

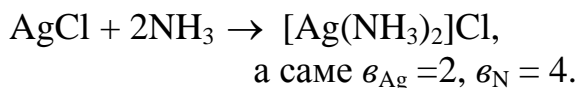
$\text{ПЗ} = (2 - 0) / 2 = 1 > 0$. При іонізації молекули за схемою $\text{H}_2 - 1\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^+$ порядок зв'язку зменшується: $\text{ПЗ} = (1 - 0) / 2 = 1/2 > 0$, тобто зв'язок все таки існує, хоча у ньому бере участь лише 1 електрон. Аналогічно, для молекулярного іона H_2^- (3 електронів) $\text{ПЗ} = (2 - 1) / 2 = 1/2$, тобто і такий тип зв'язку є можливим. Як витікає з енергетичної діаграми молекули He_2 (схема б), порядок зв'язку $\text{ПЗ} = (2 - 2) / 2 = 0$, тобто така молекула не існує, а от молекулярний іон He_2^+ є цілком стабільною часткою, оскільки $\text{ПЗ} = (2 - 1) / 2 = 1/2 > 0$.

Лекція 3

Хімічна будова речовини у конденсованому стані

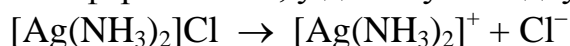
1. Загальна структура комплексних сполук.
2. Донорно-акцепторний механізм ковалентних зв'язків у комплексі.
3. Геометрія комплексів.
4. Основні типи кристалічних структур речовини. Загальні положення зонної теорії.

Як відомо, речовина може знаходитися в трьох основних агрегатних станах: газоподібному, рідкому і кристалічному. У першому кінетична енергія руху молекул значне переважає потенційну енергію міжмолекулярної взаємодії, у кристалічному, навпаки, остання є переважаючою, а у рідкому, хоча остання і є переважаючою, кінетична енергія руху частинок є досить значною. Оскільки кінетична енергія руху молекул у газоподібному стані є надто великою, у такому стані можуть перебувати або речовини з дуже низькими температурами кипіння, або речовини, що складаються з надміцних молекул. В будь-якому випадку, у рідкому або кристалічному (їх іменують спільною назвою – конденсований стан) станах характер міжчастинкової взаємодії має бути помітно складнішим, ніж у газоподібному. Так, якщо у газоподібному стані існують окремі молекули досить простих речовин – AgCl та NH₃, то у конденсованому стані вони взаємодіють між собою з утворенням сполуки, у якій атомі елементів виявляють незвично високу валентність:



Такі сполуки носять назву координаційних, або **комплексних**. У комплексній сполуці вирізняють дві частини: а) **комплекс**, або внутрішня сфера, що у формулі звичайно заключається у квадратні дужки; б) **зовнішня сфера** (у деяких сполуках вона є відсутньою), що записується у формулі поза дужками.

Типи хімічного зв'язку між комплексом та зовнішньою сферою, з одного боку, та усередині комплексу – з іншого, є суттєво відмінними. Комплекс та зовнішня сфера зв'язані між собою переважно іонним типом зв'язку (зв'язком переважно іонного типу). Тому такі комплексні сполуки звичайно добре розчиняються у воді, причому у водному розчині поведуться як сильні електроліти (це питання ми розглядатимемо у наступних лекціях), дисоціюючи на комплексний та зовнішньосферний іони, у даному випадку за схемою:



Комплекс складається з **центрального атому** (у даному випадку Ag (I)), або **комплексоутворювача** та зв'язаних з ним ковалентними зв'язками атомів, іонів, груп атомів, молекул, що іменуються **лігандами**, або **адендами**. У ролі комплексоутворювачів найчастіше виступають метали (особливо це характерним є для *d*- або *f*-металів, меншою мірою для *p*-металів), але можуть бути і неметали, наприклад, Si, B, Te.

Важливою характеристикою комплексоутворювачу є його *координаційне число*, що вказує, якою кількістю σ -зв'язків він пов'язаний з оточуючими його лігандами. Координаційне число складає від 2 до 12, і воно є тим більшим, чим більшим є заряд (точніше, ступінь окиснення) комплексоутворювача. Так, для Ag(I) координаційне число дорівнює 2, для Fe(II) – 4 (рідше 6), для Al (III) – 6 (рідше 4) тощо. Його величина залежить також від розмірів ліганду (порівняйте: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ та $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$).

Комплексні сполуки кваліфікують різним чином: за класом сполук – на кислоти, основи та солі (наприклад, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ та $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, відповідно); за зарядом комплексу – на катіонні, аніонні, нейтральні та бікомплексні, наприклад, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ та $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Назва комплексної сполуки складається різним чином в залежності від заряду комплексу. В усякому випадку треба навчитися йменувати ліганди, а також їх кількість у комплексі. Назва лігандів-аніонів походить від назви аніонів із додаванням закінчення $-o$: F^- , Cl^- , Br^- , I^- : фторо-, хлоро- бромо-, іодо-, OH^- – гідроксо-, CN^- – ціано-, SCN^- – родано-, NO_2^- – нітрино-, SO_4^{2-} – сульфато-, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тіосульфато-; назви нейтральних лігандів мають дещо відмінний вигляд: H_2O – аква-, NH_3 – аммін-, CO – карбоніл-. Грецькі назви чисел наступні: 1 – моно-, 2 – ди-, 3 – три-, 4 – тетра-, 5 – пента-, 6 – гекса-, 7 – гепта-, 8 – окта- тощо.

У випадку нейтрального комплексу комплексоутворювач має українську назву у іменному відмінку із зазначенням в кінці його ступеня окиснення (заряду): $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ – трироданозалізо (III), $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонілзалізо (заряд 0 не вказується).

У випадку катіонного комплексу спочатку називають звичним чином аніон, а потім назву катіона аналогічним до нейтрального комплексу чином, лише змінивши відмінок на родовий: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид діаммінсрібла (I), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраакваміді (II).

Назву комплексної сполуки з комплексним аніоном починають саме з нього, при цьому на відміну від попередніх випадків, українська назва комплексоутворювача змінюється на латинську, додається закінчення *-at*, а заряд його позначається не після, а до самої назви:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексаціано(III)ферат калію;

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагідроксо(III)алюмінат натрію.

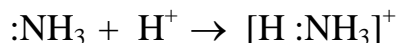
Для бікомплексів застосовується назва комплексного аніона і катіона водночас:

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексаціано(II)ферат гексамміннікелю(II).

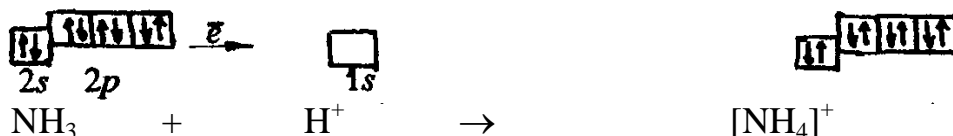
Ми вже зазначали ковалентний (частково полярний) характер хімічного зв'язку у комплексі. Але залишилося незрозумілим, чому атомі елементів у комплексі мають надто високу валентність, що особливо є дивним у випадку нейтральних лігандів.

З'ясуємо спочатку це питання на прикладі найпростіших комплексів, наприклад, іона амонію NH_4^+ . По суті він є комплексним, і його треба було б зображувати як $[\text{NH}_4]^+$ (як, між іншим, і кислотні залишки кисневмісних кислот:

[NO₃]⁻, [SO₄]²⁻, [CO₃]²⁻ тощо). Як ми пам'ятаємо з попередньої лекції, після утворення молекули NH₃ на 2s-підрівні атома N залишилася орбіталь із парою електронів, що не була задіяна у хімічному зв'язку. Утворення [NH₄]⁺ можна описати схемою:



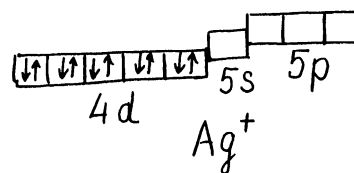
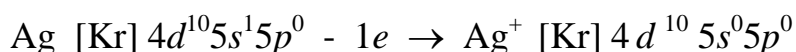
або за допомогою квантових комірок:



Цей процес відбувається наступним чином: молекула NH₃ (точніше, атом N в її складі) переходить у збуджений стан з розпаровуванням у комірки 2s і переходом одного з електронів до катіона H⁺ з наступним перекриттям 2s-орбіталі атома азоту та 1s-орбіталі атома водню. Такий механізм носить назву **донорно-акцепторного**, причому атомом-донором є N, а атомом-акцептором – H⁺.

У процесі збудження в атомі азоту відбувається *sp*³-гібридизація (4 атоми-партнери), і тому усі зв'язки після утворення [NH₄]⁺ стають рівноцінними, а комплексний іон набуває тетраедричної форми (подібної до молекули CH₄). Проте, найчастіше у комплексних сполуках комплексоутворювач є акцептором, а роль донора відіграє один з атомів ліганду. У цьому випадку лише один з 4-х зв'язків у комплексі утворився за донорно-акцепторним механізмом. У випадку K₄[Fe(CN)₆] таких зв'язків – чотири з шести, а у випадку сполук: [Ag(NH₃)₂]Cl або [Fe(CO)₅] усі зв'язки у комплексі мають донорно-акцепторний механізм утворення.

Розглянемо структуру іона [Ag(NH₃)₂]⁺ з позицій метода валентних зв'язків. Електронні формули комплексоутворювача можуть бути записані наступним чином:



Комплексоутворювач (Ag⁺) в даному випадку (як і переважній більшості сполук) відіграє роль акцептора завдяки наявності великої кількості порожніх електронних орбіталей на 5 рівні, і оскільки кількість його партнерів (лігандів) дорівнює двом, відбувається *sp*-гібридизація орбіталей 5s- та 5p-підрівнів. Роль донора, як і у попередньому випадку (NH₄⁺) відіграє атом N з парою електронів на 2s-підрівні, і в ньому відбувається *sp*³-гібридизація орбіталей з наступним перекриттям за схемою:

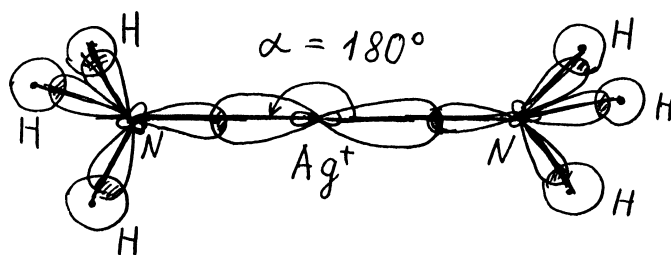
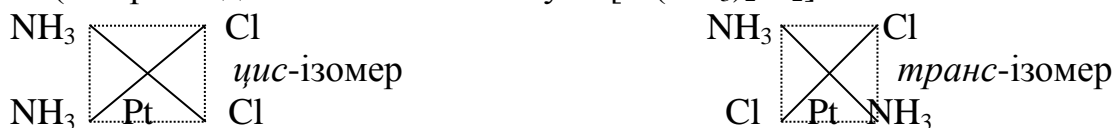


Рис. 8.

Таким чином, комплексний катіон $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ має в цілому лінійну будову (якщо нехтувати структурою лігандів).

Для комплексних сполук дуже характерною є ізомерія (аналогічно, як і для органічних сполук), тобто існування декількох сполук з однією формулою, але різної будови.

1. **Геометрична** (просторова, *цис-транс*) ізомерія, її зміст добре видно з рисунка (на прикладі комплексної сполуки $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$):



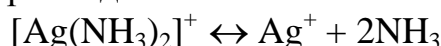
2. **Функціональна** ізомерія є обумовленою зміною положення лігандів у внутрішній та зовнішній сферах. Так, сполука $[\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ має 3 функціональні ізомери, що навіть є відмінними за кольором:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрому (III) (фіолетовий);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – хлорид хлоропентааквахрому (III) (темно-зелений);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – хлорид дихлоротетрааквахрому (III) (світло-зелений).

Багато з комплексних сполук є достатньо міцними і існують як у індивідуальному вигляді, так і в розчинах (а $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – навіть в газоподібному стані). Справа у тім, що комплекс може дещо розкладатися як у розчині, так і при нагріванні за схемою, наприклад:



Міцність комплексу визначається константою стійкості:

$$K_{\text{ст.}} = c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) / c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3),$$

де c_i – концентрації частинок у стані рівноваги (розглядатимемо далі).

Комплексні сполуки $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ або $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ є настільки стійкими, що незважаючи на наявність ціанід-іонів у своєму складі, вони не є отруйними.

Розглянемо дещо детальніше питання про **хімічну будову твердого тіла**.

Кристалічними називаються речовини, що мають правильне періодичне розташування структурних одиниць, що коливаються навколо певних точок рівноваги (вузлів ґратки). Для кристалів є характерним впорядковане розташування не тільки сусідніх часток (близький порядок), але й часток на значній відстані одна від одної (далекий порядок).

Для кристалів характерною є **анізотропія** (неоднаковість за напрямком) векторних властивостей (міцність, тепло- і електропровідність) та **ізотропія** скалярних властивостей (щільність, енергія ґратки тощо).

В залежності від типу структурних складових та зв'язків між ними розрізняють чотири основні типи кристалічних структур.

1. Атомна (ковалентна) структура.

У вузлах кристалічної ґратки розташовані атоми елементів, що зв'язані між собою ковалентними зв'язками. Увесь кристал слід розглядати як велетенську молекулу. Речовин з такою структурою не надто багато. Це В, Si, С (алмаз), SiC, SiO₂ та деякі інші неорганічні речовини. Вони характеризуються високою твердістю, міцністю і водночас крихкістю, дуже високими температурами топлення та кипіння, нерозчинністю, майне не проводять електричний струм.

2. Іонна структура.

У вузлах кристалічної ґратки розташовані протилежно заряджені іони, що зв'язані між собою іонним зв'язком. Таку структуру мають лише сполуки, переважно неорганічні, а саме: переважна більшість солей, луги (NaOH, KOH), деякі оксиди (Na₂O, K₂O). Іонний зв'язок через відсутність спрямованості є дещо слабшим за ковалентний, і тому речовини з такою структурою хоч і є крихкими, мають дещо нижчу твердість, міцність, температуру топлення (кипіння), ніж речовини з атомною структурою. Характерним для більшості речовин з іонною структурою є здатність добре розчинятися у воді, утворюючи розчин електроліта, тобто добре проводять електричний струм (до речі, такою ж здатністю володіють і розтопи цих речовин) за рахунок катіонів та аніонів.

3. Металева структура.

Ця структура відрізняється дещо більшою складністю через металевий тип зв'язку, що діє між складовими частинками: атомами та катіонами, що розташовані у вузлах кристалічної ґратки, а також вільних міжвузлових електронів. Останні обумовлюють характерні загальні властивості металів: непрозорість, металевий блиск, дуже висока електро- і теплопровідність, пластичність. Таку структуру мають усі метали, а також металеві стопи. Температури топлення змінюються у широких межах.

4. Молекулярна структура.

У вузлах кристалічної ґратки розташовані полярні і неполярні молекули (у випадку інертних елементів – одноатомні), зв'язані між собою силами міжмолекулярної взаємодії (чисто фізичними або водневого зв'язку). Таку структуру мають неметали: O₂, Cl₂, I₂, N₂, (крім В,С,Si), більшість органічних та багато неорганічних сполук (CO₂, H₂O, NH₃, кислоти, галогеніди неметалів, типу CCl₄, SF₆ тощо). Сили міжмолекулярної взаємодії є значно слабшими за сили хімічного зв'язку, і тому ці речовини мають незначну твердість, міцність, низькі температури топлення та кипіння, не проводять електричний струм і слабо проводять тепло.

Ось таким чином схематично можна зобразити усі основні типи структур:

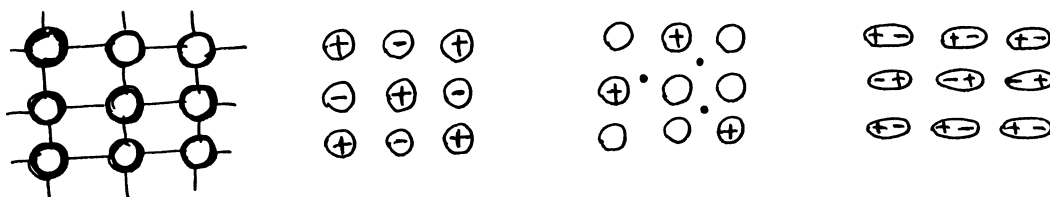


Рис. 9.

Є багато речовин, у яких комбінуються декілька типів зв'язку, отже декілька типів кристалічних структур. Так, у графіті (С) у середині шарів реалізується атомна структура, а між шарами – молекулярна і металева; у CuCl комбінуються іонна, ковалентна та молекулярна структури тощо.

Розглянемо детальніше з позицій методу МО енергетичний спектр найпростішого з металів – лужного (наприклад, Li). Схема взаємодії двох атомів Li має вигляд:

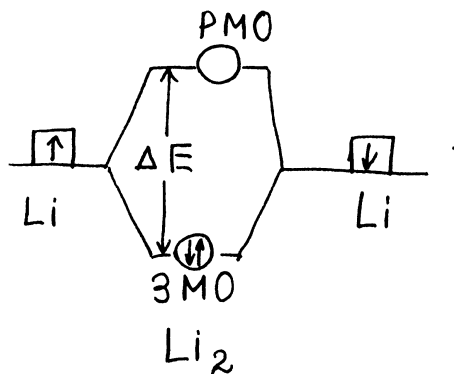


Рис. 10.

Якщо взяти кристал металу, у якому є не 2, а N атомів, то з N атомних $2s$ -орбіталей утвориться N молекулярних орбіталей, що розташуватимуться у деякому енергетичному проміжку (~ 400 кДж/ моль). Тоді енергетична відстань між окремими МО складе :

$$\Delta E = 400 \cdot 10^3 / 6 \cdot 10^{23} \approx 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Враховуючи, що енергія теплового руху атомів у кристалі при $T_{\text{кімн.}}$ становить ~ 4 кДж/ моль, можна вважати несуттєвими проміжки між окремими МО і вважати енергетичний спектр суцільним від нижньої МО до верхньої МО. Оскільки кожна з МО заповнюється двома електронами, то ця енергетична смуга (її називають валентною зоною) буде заповненою лише наполовину. Порожні p -орбіталі атомів Li утворюють іншу енергетичну смугу – зону провідності, і ці дві зони (у яких перебування електронів є можливими) є розділені енергетичною смугою (точніше проміжком), у якій перебування електронів не можливе, і тому вона називається забороненою зоною; схема зонної структури лужного металу має вигляд:



Рис. 11.

У інших металів валентна зона хоча і є заповненою, вона стикається і навіть перекривається з валентною зоною. Під дією електричного поля стає можливим легке перестрибування електронів з однієї (нижчої) на іншу (вищу) МО у межах валентної зони (як у випадку лужних металів) або зони провідності (у випадку інших металів), тобто з'являється можливість для спрямованого руху електронів, тобто проявляється електропровідність при будь-якій температурі.

У речовинах з атомною структурою валентна зона є цілком заповненою і відокремлено від зони провідності. Оскільки енергія електрона, якої він набуває під дією електричного поля (10^{-16} - 10^{-17} кДж/ моль) є незрівнянно меншою за енергію (ширину) забороненої зони (~ 100 - 1000 кДж/моль), при низьких температурах лише мізерна частка усіх електронів може подолати останній бар'єр, і тому кристал не проводить електричного струму, тобто є ізолятором. Лише при достатньо високих температурах (в залежності від величини ΔE_{33}) внаслідок різкого збільшення частки таких високоенергетичних електронів стає можливою деяка (досить низька) електропровідність.

Схожа зонна структура і у речовин з іонною кристалічною структурою; а от речовини з молекулярною структурою взагалі не мають зонної структури (окремі енергетичні рівні або дуже вузькі енергетичні смуги), і тому вони є ізоляторами при будь-якій температурі. І, нарешті, розглянемо питання періодичності кристалічної структури простих речовин та їх сполук (зокрема оксидів) на прикладі елементів II-го періоду. Лі має цілком металеву структуру, Ве переважно металеву, В – атомну, С (алмаз) теж атомну, азот, кисень, фтор і неон – молекулярну структуру.

У випадку оксидів характер зміни структур у періоді дещо інший, а саме: Li_2O має цілком іонну структуру, BeO – переважно іонну (з домішкою атомної), B_2O_3 – ковалентну (атомну), CO_2 , N_2O_5 , F_2O – молекулярні структури.

Таким чином, атомну структуру можна вважати перехідною при зменшенні металевих та посиленні неметалевих властивостей елементів у періоді.

Інший характер мають зміни у структурі простих речовин та оксидів елементів у групі (наприклад, головній підгрупі V групи): азот має чисто молекулярну структуру, фосфор – переважно молекулярну (з домішками атомної), арсен (миш'як) – переважно атомну (з домішками металеві), стибій (сурма) – переважно металеву (з домішками атомної), бісмут – металеву структуру. Структура оксидів змінюється від молекулярної для N_2O_5 та P_2O_5 до переважно атомної для As_2O_5 та Sb_2O_5 і до атомної з домішками іонної структури у оксидах бісмуту.

РОЗДІЛ 2 ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Лекція 1

Термодинаміка хімічних процесів

1. Основні поняття хімічної термодинаміки.
2. Енергетика хімічних реакцій.
3. Спрямованість хімічних процесів.

Досі у попередньому розділі ми розглядали лише склад та будову речовини, не враховуючи їх хімічних перетворень та енергетичних змін, що їх супроводжують. Саме такі зміни і є предметом розділу хімії, що іменується хімічною термодинамікою. Дійсно, хімічні перетворення супроводжуються виділенням тепла і світла (горіння), механічними ефектами (вибух) тощо. Уведемо деякі основні поняття хімічної термодинаміки.

Термодинамічна система – це тіло (речовина) або група тіл (речовин), що взаємодіють між собою, подумки відокремлених від оточуючого середовища. Системи поділяються на ізольовані, у яких цілком є відсутнім обмін енергією та речовиною з оточуючим середовищем, замкнені (закриті), у яких відбувається обмін лише енергією (але не речовиною) з оточуючим середовищем, незамкнені (відкриті), що обмінюються з оточуючим середовищем як енергією, так і речовиною (це найбільш складні системи). У нашому курсі ми розглядатимемо лише перші 2 види термодинамічних систем.

За своєю однорідністю системи поділяються на **гомогенні** (однорідні), у яких склад та властивості однакові по всіх точках, і **гетерогенні** (неоднорідні), у яких є межі розділу, на яких склад та властивості різко (стрибком) змінюються. Стан системи визначається сукупністю вимірюваних величин, або **параметрів стану** (тиск, об'єм, температура, маса тощо), від яких залежать величини, що безпосередньо вимірюваними не можуть бути, але які можна розрахувати – так звані **термодинамічні функції стану** системи; про них дещо пізніше.

Процес – це перехід системи з одного (початкового) у інший (кінцевий) стан. Зрозуміло, що це супроводжується зміною параметрів стану. Якщо ж деякі параметри залишити сталими, то процеси мають назви: ізохоричний (ізохорний), якщо, об'єм (V) є сталим; ізобаричний (ізобарний), якщо сталим є тиск (p); ізотермічний, якщо сталою залишається температура (T). Можуть бути і комбіновані процеси (ізобарно-ізотермічний тощо). У процесі змінюються і термодинамічні функції стану. Основна термодинамічна функція – **це внутрішня енергія** системи (U), що є сукупністю усіх видів енергії взаємодії та руху частинок (молекул, атомів, електронів, ядер тощо), що складають речовину системи. Внутрішня енергія не включає механічну (кінетичну та потенційну) енергію системи як єдиного цілого. Визначити абсолютне значення U неможливо, оскільки речовина є невичерпною. Але зміну внутрішньої енергії у процесі можна визначити: $\Delta U = U_2 - U_1$, причому ця зміна не залежить від шляху, яким відбувається хімічний процес, а лише від початкового та кінцевого

станів системи. Хімію цікавить саме величина ΔU як енергетична характеристика хімічних перетворень речовини. Якщо система є замкненою, енергетичні зміни, що відбуваються при хімічному перетворенні речовини у системі, передаються оточуючому середовищу. Основними характеристиками передачі енергії є **теплота** (Q) і **робота** (W). Теплота є кількісною мірою передачі безладного, хаотичного руху частинок речовини. Теплота є характеристикою не системи, а процесу; не можна говорити про тепло системи, а лише про тепло, що віддає або поглинає система; причому у першому випадку $Q < 0$ (екзотермічний процес), а у другому $Q > 0$ (ендотермічний процес).

Робота є кількісною мірою передачі спрямованого, впорядкованого руху (взаємодії) частинок системи. Як і теплота, робота є характеристикою процесу, а не системи. Роботу можна виконувати система проти сил оточуючого середовища (у цьому разі $W > 0$, і процес є **самодовільним**), або оточуюче середовище – проти внутрішніх сил системи (у цьому разі $W < 0$, і процес називають **несамодовільним**). Якщо система поглинає тепло або інші види енергії, то її внутрішня енергія зростає ($\Delta U > 0$), і навпаки, якщо їх виділяє, то внутрішня енергія знижується ($\Delta U < 0$).

Якщо всі зміни внутрішньої енергії відбувається лише за допомогою теплоти і роботи, то їх співвідношення підлягають **I закону термодинаміки** (Д. Джоуль), що є окремим випадком більш загального закону збереження енергії: **"Теплота, що надходить до системи, витрачається на підвищення її внутрішньої енергії та виконання нею роботи"**:

$$Q = \Delta U + W$$

Якщо процес є нескінченно малим, то вираз I закону термодинаміки має вигляд: $\delta Q = dU + \delta W$, де dU – диференціал внутрішньої енергії, δQ і δW – елементарні теплота і робота. Ми не маємо права записувати dQ та dW , бо в загальному випадку теплота і робота залежать від шляху перебігу реакції, і воно не є функції стану системи, а лише характеристиками процесу.

Розглянемо детальніше енергетичні зміни у різних процесах.

1. Ізохоричний процес.

Якщо розглядати у більш вузькому аспекті роботу як роботу розширення (стиснення) системи, то можна записати $W = p(V_2 - V_1) = P\Delta V$, а оскільки $V = const$, то $\Delta V = 0$, отже $W = 0$.

Звідси, за I законом термодинаміки $Q |_{V = const} \equiv Q_V = \Delta U$, тобто теплота ізохоричного процесу не залежить від шляху його перебігу. Для нескінченно малого процесу ми можемо записати:

$$\delta Q |_{V = const} \equiv dQ_V = dU, \text{ або } dQ_V/dT = dU/dT = C_V,$$

де C_V – теплоємність системи.

Звідси: $Q_V = \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$,

де T_1, T_2 – температура системи у початковому і кінцевому станах.

2. Ізобаричний процес.

Оскільки $W = P(V_2 - V_1)$, то $Q_P = \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$.

Було введено нову допоміжну термодинамічну функцію стану, що було

названо **ентальпією H** . $H = U + PV$,

тобто окрім внутрішньої енергії, вона включає і потенційну енергію стиснення системи (PV). Звідси витікає, що $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$, тобто зміні ентальпії протягом хімічного процесу. Значить, Q_P не залежить від шляху процесу, і тому для нескінченно малого процесу запишемо:

$$\delta Q = dQ_P = dH$$

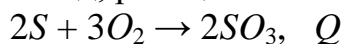
Звідси: $dQ_P / dT = dH / dT = C_P$, тобто ізобарній теплоємності. Після інтегрування отримуємо:

$$Q_P = \Delta H = C_P (T_2 - T_1).$$

Ентальпія, як і внутрішня енергія, є функція стану, її абсолютне значення не може бути визначене. Незалежність у деяких випадках (P або $V = const$) теплоти хімічної реакції від шляху процесу було встановлено російським хіміком В. Гессом.

Закон Гесса: "Теплота хімічної реакції (віднесеної до 1 моль речовини) не залежить від шляху її перебігу, а залежить від складу та стану реагуючих речовин та продуктів реакції".

Закон Гесса є справедливим лише для ізохоричних або ізобаричних (найчастіше) умов реакції. Він є окремим випадком I закону термодинаміки. Закон Гесса дозволяє визначати теплоти хімічних реакцій, що неможливо провести безпосередньо, наприклад, реакцію:



За звичайних умов виконати неможливо. Її проводять у дві стадії:



Оскільки реагенти і кінцеві продукти і за першим, і за другим варіантами реакції не відрізняються, то і тепловий ефект другої (двоступеневої) реакції мають бути рівними, тобто:

$$Q = 2Q_1 + Q_2$$

Дуже важливою характеристикою сполуки є теплота її утворення з простих речовин у стандартних умовах ($P = 1.013 \cdot 10^5$ Па, $T = 298$ К, прості речовини беруться у найстабільніших алотропних модифікаціях і у чистому вигляді), віднесена до 1 моль речовини (тобто у *кДж/моль*).

Оскільки хімічні процеси у переважній більшості проводяться у ізобарному варіанті, у таблицях термодинамічних величин найчастіше занесені величини Q_P , (точніше ΔH°_{298} , тобто стандартні ентальпії утворення, $^\circ$ – позначка стандартної величини) сполук (ΔH°_{298} простих речовин = 0). Більшість сполук утворюється з виділення теплоти (тобто $\Delta H^\circ_{298} < 0$), вони є стабільними; для деяких з них (NO, C_2H_2) $\Delta H^\circ_{298} > 0$, і вони у стандартних умовах не є стійкими.

З закону Гесса є **2 основні наслідки**:

1. "Теплота прямої хімічної реакції дорівнює за абсолютним значенням теплоті оберненої хімічної реакції але протилежна за знаком (тобто $Q_{пр} = -Q_{об}$)".

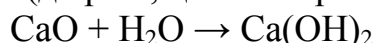
Окремий випадок – **закон Лавуаз'є-Лапласа**:

"Теплота утворення сполуки дорівнює теплоті її розкладу з протилежним знаком".

2. “Тепловий ефект хімічної реакції за участю сполук як реагентів дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції та реагентів, або інакше, алгебраїчний сумі теплот утворення усіх сполук, що беруть участь у реакції”:

$$Q_P = \Delta H^\circ_{298, P} = \sum v_i \Delta H^\circ_{298, i},$$

де v_i – стехіометричні коефіцієнти, що беруть зі знаком (+) для продуктів і зі знаком (–) – для реагентів. (Між іншим, це є справедливим для зміни усіх інших термодинамічних функцій стану протягом хімічної реакції). Наприклад, у випадку реакції гасіння вапна (до речі, це екзотермічна реакція):



$Q_P = \Delta H^\circ_{298(P)} = \Delta H^\circ_{298} ((\text{Ca(OH)}_2) - (\Delta H^\circ_{298}(\text{CaO}) + \Delta H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O})) = 985 - (-635 + (-286)) = -64 \text{ кДж/моль}$, тобто дійсно реакція має бути екзотермічною (звідси термін "гасіння"). Дуже часто потрібно знати тепловий ефект хімічної реакції при високих або при низьких температурах, тобто при відмінних від стандартної температури. У цих випадках користується **законом Кірхгоффа**:

“Зміна теплового ефекту при підвищенні температури на 1К дорівнює різниці сумарних теплоємностей продуктів реакції та вихідних реагентів”:

$$\frac{dQ}{dT} = \left. \frac{d(\Delta H^0)}{dT} \right|_{p=const} = \sum v_i C_{p,i} = \Delta C_p$$

У відносно невеликому температурному інтервалі можна знехтувати залежністю ΔC_p від температури і вважати залежність $\Delta C_p = const$. Тоді після інтегрування отримаємо: $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p(T - 298)$. Слід відзначати, що для реакції за участю лише твердих речовин $\Delta C_p \approx 0$, і тому тепловий ефект таких реакцій майже не залежить від температури.

Перший закон термодинаміки не визначає, чи є можливим даний процес, тобто дана хімічна реакція. Це можна зробити за допомогою нової термодинамічної функції, що винайшов Р. Клаузиус, а саме – **ентропії S**. Він постулював, що для ізотермічного процесу $Q_T = T\Delta S$, де $\Delta S = S_2 - S_1$. Оскільки теплота є мірою передачі безладного руху частинок, то при сталій температурі зміна ентропії відображає зміну безладдя системи, тобто сама ентропія є мірою безладдя, невпорядкованості у системі. Тобто, чим більш безладною є структура системи і характер руху частинок у ній, тим більшою є ентропія системи.

Звідси зрозуміло, що ентропія 1 моль газоподібної речовини є більшою за ентропію 1 моль рідкої речовини того ж складу, а та, в свою чергу, є більшою за ентропію 1 моль кристалічної речовини; 1 моль складної речовини (сполуки) є меншою за ентропію простих речовин або проміжних сполук, з яких вона утворилася. Таким чином, процеси топлення, випарування, розкладу, особливо з утворенням газоподібних речовин, деполімеризації тощо супроводжуються зростанням ентропії ($\Delta S > 0$), а конденсація, кристалізація, реакція із зникненням газоподібних речовин або зменшенням їх кількості, полімеризація тощо призводять до зменшення ентропії ($\Delta S < 0$). Підвищення температури призводить до посилення хаотичності руху частинок у системі, отже, зростання ентропії.

ентропія, будучи термодинамічною функцією стану системи (подібно до внутрішньої енергії та ентальпії), має ті ж характерні риси, а саме, її зміна не залежить від шляху перебігу процесу, а лише від початкового та кінцевого станів системи. Але ця характеристика має і відмінні риси: вона не є енергетичною, її одиниця – $1 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; по-друге, на відміну від усіх інших термодинамічних функцій стану, можна визначити не тільки зміну ентропії у процесі, але й абсолютне її значення. Останнє є можливим завдяки постулатові Планка (який іноді називають **III законом термодинаміки**):

"Абсолютна ентропія індивідуальної кристалічної речовини з ідеальною кристалічною ґраткою при абсолютному нулю температур дорівнює нулю".

Аналітичний вираз цього є: $\lim_{T \rightarrow 0} S^0 = 0$. Оскільки, для нескінченно малого ізотермічного процесу:

$$\delta Q = dQ_T = TdS, \quad \text{то} \quad dS = \delta Q / T.$$

Відомо, що взагалі $\delta Q = C_p dT$, тоді $dS = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T$, звідки:

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_0 + \int_0^T C_p \ln T = \int_0^T C_p \ln T.$$

Для більшості речовин визначено і занесено у таблиці величини S°_{298} , що дозволяє визначати зміну ентропії у хімічній реакції за принципом, аналогічним закону Гесса:

$$S^{\circ}_{298}(p) = \sum \nu_i S^{\circ}_{298,i}$$

Р. Клазіус висунув постулат (що є одним з виразів **II закону термодинаміки**) що у ізольованій системі самодовільно відбуваються процеси (зокрема, хімічні реакції), при яких ентропія зростає. Таким чином, необхідною і достатньою умовою перебігу процесу у ізольованій системі є нерівність: $\Delta S > 0$. Згодом ентропія сягає максимального значення, і на цьому процес припиняється, і це відображається діаграмою:

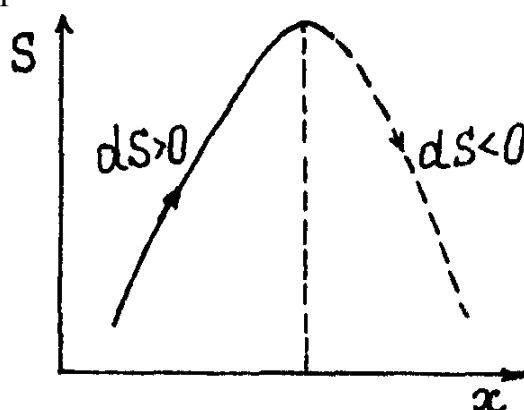


Рис. 12.

Для нескінченно малих процесів означена умова перебігу процесу записується як $dS > 0$. Таким чином, ізольована система намагається самодовільно перейти у стан найбільшого безладдя (найменшої впорядкованості).

У закритій (замкненій) системі картина ускладнюється, бо в ній борються дві протилежні тенденції:

а) намагання системи перейти до стану з найнижчою енергією, тобто $U \rightarrow U_{\min}$ (або $H \rightarrow H_{\min}$);

б) намагання системи перейти до стану з найбільшим безладдям, тобто $S \rightarrow S_{\max}$.

Є функція (точніше, дві схожі термодинамічні функції), яка сполучає обидві тенденції, а саме – так звана **вільна енергія G** .

Є вільна енергія Гіббса $G = H - TS$ і вільна енергія Гельмгольца $A = U - TS$. Абсолютне значення вільних енергій визначати неможливо. У хімічних процесах, що є здебільшого ізобаричними, частіше користуються функцією G . Дійсно, як нескладно показати, обидві зазначені тенденції можна записати умовою $G(A) = G_{\min}(A_{\min})$, або $\Delta G (\Delta A) < 0$ (для нескінченно малих процесів $dG(dA) < 0$). Дійсно, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, тобто при $\Delta H < 0$ і $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$). Графічно це відображається так:

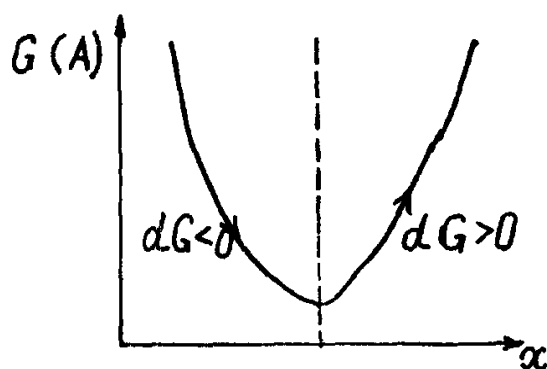


Рис. 13.

Таким чином, для визначення можливості перебігу хімічної реакції у даних умовах (звичайно стандартних) достатньо розрахувати (за принципом, аналогічним закону Гесса.) величину: $\Delta G^{\circ}_{298}(p) = \sum v_i G^{\circ}_{298,i}$

де $\Delta G^{\circ}_{298,i}$ – стандартна вільна енергія Гіббса утворення сполуки з простих речовин (для них $\Delta G^{\circ}_{298} = 0$); при умові, що $\Delta G^{\circ}_{298}(p) < 0$ реакція відбудеться, у протилежному випадку – ні.

Але під дією зовнішніх сил може відбуватися (несамодовільно, оскільки система не є ізольованою!) і реакція, для якої $\Delta G^{\circ}_{298}(p) > 0$. Змінюючи параметри, наприклад, температуру, можна досягти таких умов, за яких $\Delta G^{\circ}_{298}(p) < 0$, тобто неможлива (точніше, несамодовільна) реакція стає можливою (точніше, самодовільною). Взагалі, співвідношення ентальпійної (ΔH) та ентропійної ($T\Delta S$) складових вільної енергії Гіббса є таким, що в стандартних умовах (тобто при $T = 298\text{K}$) і взагалі при низьких температурах самодовільно проходять здебільшого або майже тільки екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$), за винятком хіба реакцій розчинення (про це – у наступному розділі курсу). При досить високих температурах, навпаки, переважаючою стає ентропійна складова ($\Delta S > 0$, $-T\Delta S < 0$), і стають можливими (а потім – і єдино можливими) – ендотермічні реакції ($\Delta H > 0$).

Якщо згадати, що самодовільним є процес, коли $W > 0$, можна показати, що $W'_{\max} = -\Delta G$ і $W_{\max} = -\Delta A$, де W_{\max} , W'_{\max} – максимальна та максимальна корисна (без роботи розширення) робота хімічної реакції. І наприкінці наведемо

взаємозв'язок між усіма термодинамічними функціями (рівняння Гіббса-Гельмгольца).

$$S = -\left.\frac{\partial(G)}{\partial T}\right|_{p=\text{const}}, \quad \Delta S = \left.\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right|_{p=\text{const}}$$
$$S = -\left.\frac{\partial(A)}{\partial T}\right|_{V=\text{const}}, \quad \Delta S = \left.\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right|_{V=\text{const}}$$

В загальному вигляді:

$$\Delta G = \Delta H + T \left.\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right|_{p=\text{const}}$$
$$\Delta A = \Delta U + T \left.\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right|_{V=\text{const}}$$

Вони дозволяють розраховувати невідомі термодинамічні функції хімічних реакцій.

Лекція №2 Хімічна рівновага

1. Закон дії мас. Константа рівноваги
2. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шател'є.
3. Взаємозв'язок констант рівноваги з термодинамічними функціями.

Ще у середині XIX сторіччя було помічено (М.М. Бекетов та ін.), що напрямок хімічної реакції, особливо у розчині або газовій фазі, залежить від концентрації розчину або парціального тиску газу, і при певних значеннях зазначених параметрів реакції ніби припиняється, не дійшовши до кінця. Насправді, як виявилось, хімічні процеси при цьому не припиняються, просто пряма і обернена реакції врівноважують одна одну. Було встановлено, що такий стан – **стан хімічної рівноваги** – має певні ознаки, які відрізняють його від дійсної відсутності хімічної реакції:

1. Стан хімічної рівноваги не залежить від того, з якого боку до нього підходять, тобто шляхом прямої чи зворотньої реакції.
2. Стан хімічної рівноваги є динамічним, рухливим, тобто рівновага зсувається при зміні зовнішніх умов і повертається до попереднього стану при поверненні первісних умов.

Що ж є термодинамічною умовою досягнення хімічної рівноваги? На діаграмі вільної енергії з перебігом процесу (див. попередню лекцію) видно, що величина G (A) досягає мінімального значення у точці процесу, у якій відбувається перехід від самодовільного до несамодовільного процесу. Ця точка і відповідає станові хімічної рівноваги, оскільки в ній обидва процеси

врівноважені, і тому на макрорівні спостерігається видима відсутність процесу (реакції). Таким чином, термодинамічною умовою стану хімічної рівноваги є:

$$G(A) = G_{\min}(A_{\min}), \quad \Delta G(\Delta A) = 0, \quad dG(dA) = 0$$

Якби вихідні реагенти і продукти реакції залишалися би як окремі чисті фази, а не утворювали б рідкі або газоподібні суміші (розчини), то цього стану годі було б сподіватися; але завдяки зміні складу системи (через зміну концентрацій або парціальних тисків (для газів) усіх компонентів) відбувається вирівнювання вільних енергій усіх речовин ще до повного хімічного перетворення. Систему, що знаходиться у стані хімічної рівноваги, позначають двома стрілками – прямою та зворотною: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$. Вчені К.М. Гульдберг і П. Вааге встановили, що така система підлягає закону дії мас: **"Однозначною характеристикам системи, що перебуває у стані хімічної рівноваги, є константа хімічної рівноваги"**:

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \prod_i c_i^{v_i},$$

де знак [] позначає рівноважну концентрацію продуктів реакції і реагентів, v_i – стехіометричні коефіцієнти з зазначеною вище системою знаків, Π – знак добутку. Для реакцій у газоподібному стані вираз константи записується через парціальні тиски речовин:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \prod_i P_i^{v_i}$$

Парціальний тиск – це такий тиск, яким спричиняв би газоподібний компонент газової суміші, як би він один займав загальний об'єм суміші; він розраховується так: $p_i = p \cdot x_i$, де x_i – молярна частка даного компонента у суміші. Користуючись рівнянням Клапейрона-Менделєєва, можна встановити взаємозв'язок між двома константами рівноваги: $K_p = K_C (RT)^{\sum v_i}$, де $\sum v_i$ – алгебраїчна сума усіх стехіометричних коефіцієнтів у даному випадку:

$$\sum v_i = (c + d) - (a + b)$$

Наприклад, для системи: $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$, $Q < 0$,

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}, \quad K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = K_C (RT)^{-2}, \text{ оскільки } -2 = 2 - (3+1).$$

Як ми вже зазначили, стан хімічної рівноваги є рухливим і динамічним. Перехід системи з одного стану рівноваги у інший називається **зсувом хімічної рівноваги**. Напрямок зсуву визначається правилом Ле Шател'є: **"Якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги, чинити зовнішню дію (шляхом зміни температури, тиску тощо), то усередині системи виникають процеси, що намагаються послабити цю дію"**.

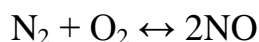
Іншими словами, хімічна рівновага зсувається у бік реакції, що послаблює зовнішню дію.

Розглянемо вплив різних факторів на стан рівноваги.

1. *Вплив зміни температури.*

Якщо намагатися підвищити температуру, у системі посилюється реакція, що призводить до охолодження, тобто ендотермічна реакція, і, навпаки, при зниженні температури посилюється екзотермічна реакція. У випадку реакції синтезу амоніаку (див. вище) при підвищенні температури рівновага зсувається у бік зворотної реакції розкладу, бо вона є ендотермічною (див. наслідок з закону Гесса), а при зниженні температури, навпаки, – у бік прямої реакції синтезу амоніаку, що є екзотермічною ($Q < 0$).

Рівновага ж реакції:



зсувається у бік прямої при підвищенні температури (вона є ендотермічною), тому вона іде з достатньо високим виходом лише при високих температурах (у електричному розряді).

2. *Вплив зміни тиску.*

Цей фактор має значення лише для реакцій у газоподібному стані. При підвищенні зовнішнього тиску посилюється реакція, що призводить до зниження тиску через зменшення кількості газоподібних речовин (тобто числа молекул), що визначається стехіометричними коефіцієнтами. Навпаки, при зниженні нього зовнішнього тиску рівновага зсувається у бік реакції, що призводить до зростання загального числа молекул у газоподібному стані. Так, у випадку реакції синтезу амоніаку зростання зовнішнього тиску призводить до зсуву рівноваги у правий бік, тобто у бік утворення NH_3 (оскільки з 1 моль N_2 та 3 моль H_2 , $(1+3=4)$, утворюється 2 моль NH_3), і, навпаки, при зниженні тиску посилюється розклад амоніаку. Якщо кількість молекул не змінюється (синтез NO), то зміна тиску не впливає на стан рівноваги.

3. *Вплив зміни концентрації (парціального тиску).*

Зменшення концентрації одного з реагентів або зростання концентрації одного з продуктів реакції призводить до зсуву рівноваги у бік зворотної реакції (у даному випадку – реакції розкладу амоніаку), і навпаки, зростання концентрації одного з реагентів або зменшення концентрації одного з продуктів призводить до зсуву рівноваги у бік прямої реакції (у даному випадку – синтезу амоніаку). Таким чином, для поліпшення процесу синтезу і підвищення виходу амоніаку слід знизити температуру, підвищити тиск, зменшити концентрацію амоніаку (наприклад, конденсацією) або збільшити концентрацію одного з реагентів (азоту або водню). У випадку реакцій у гетерогенних системах є деякі особливості, наприклад:



Запишемо:

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

При сталій температурі ($T = const$) P_{CaO} і P_{CaCO_3} є теж сталими, оскільки кристалічні речовини є індивідуальними сполуками, тобто $P_{CaO} / P_{CaCO_3} = const$. Тоді можна записати: $K'_p = P_{CO_2}$, тобто при сталій температурі рівновага цілком визначається газоподібним компонентом системи.

Взаємозв'язок між константами хімічної рівноваги і термодинамічними функціями визначається співвідношеннями (ізотерми Вант-Гоффа):

$$-\Delta G^\circ(P) = RT \ln K_p - \Delta A^\circ(P) = RT \ln K_c;$$

якщо підставити у рівняння Гіббса-Гельмгольца, то отримаємо рівняння ізобари:

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^\circ / RT^2$$

та ізохори Вант-Гоффа:

$$d \ln K_c / dT = \Delta U^\circ / RT^2,$$

що визначають температурні залежності констант хімічної рівноваги. Видно, що для ендотермічних реакцій ($\Delta H^\circ (\Delta U^\circ) > 0$) має збільшуватися значення K_p (K_c), що відповідає принципу Ле Шател'є.

Лекція № 3

Кінетика хімічних реакцій

1. Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів.
2. Залежність швидкості реакції від температури. Загальний механізм реакцій.
3. Складні хімічні реакції.

Хімічна термодинаміка відповідає лише на питання про принципову можливість перебігу хімічної реакції, однак не вирішує питання про те, наскільки це реально, тобто чи проходить хімічна реакція з кінцевою швидкістю. Питання про те, яким шляхом, з якою швидкістю, під впливом яких факторів відбувається хімічна реакція, вирішує розділ хімії, що зветься **хімічна кінетика**. У цьому розділі з'являється новий параметр – параметр часу (τ).

Під **швидкістю** хімічної реакції розуміють зміну кількості речовини реагентів або продуктів реакції за одиницю часу. Звичайно при цьому відносять швидкість до одиниці об'єму системи (якщо вона є гомогенною), або одиниці площі розділу (при реакції у гетерогенній системі), а також проводять нормування швидкості за допомогою стехіометричних коефіцієнтів:

$$v_v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau},$$

$$v_s = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}$$

де v_i – стехіометричний коефіцієнт з відповідним знаком,
 n_i – кількість речовини реагенту або продукту реакції.

Ми в основному будемо розглядати реакції у гомогенних системах, отже величину v_V , яку у подальшому позначатимемо просто v .

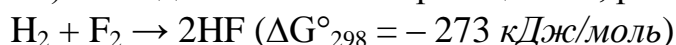
Якщо процес протікає у ізохорних умовах (наприклад, у розчині), тобто $V = const$, то можна записати:

$$v = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$$

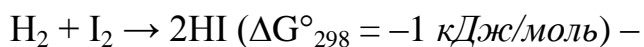
де c_i – молярна концентрація розчину, моль/л (про це детальніше у наступному розділі курсу).

Швидкість хімічної реакції залежить від багатьох факторів, і швидкості процесів дуже відрізняються: так, реакція розкладу гримлячої ртуті відбувається вибухоподібно, за мільйони частки секунди, а геохімічні процеси (наприклад, вивітрювання гірської породи або утворення вугілля) – за мільйони років.

Таким чином, головним фактором є природа реагентів (хімічний склад, агрегатний стан тощо). Здебільшого існує певна кореляція між здатністю реагентів до реакції ($-\Delta G$) і швидкістю хімічної реакції: так, реакція

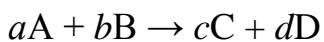


відбувається вибухоподібно навіть при низьких температурах, у той час як реакція



За десятки хвилин, та й то при підвищених температурах. Але питання не є настільки однозначним.

Другим фактором є **концентрація** (парціальний тиск) реагентів. Для простих реакцій, тобто реакцій, що проходять в одну стадію, ця залежність описується законом дії мас для швидкості реакції (К.М. Гульдберг і П. Вааге): **«Швидкість хімічної реакції є пропорційною добуткові концентрацій реагентів у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам»**: для реакції типу

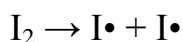


$$v = kc^a_A c^b_B = k \Pi c_i^{v_i}$$

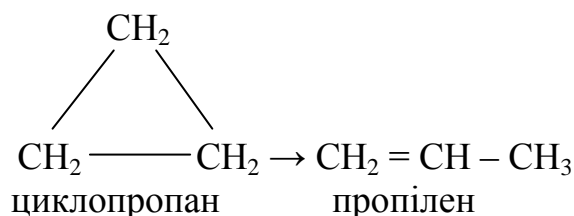
де c_i , v_i – концентрації та стехіометричні коефіцієнти для реагентів; k – константа швидкості, що не залежить від c_i (а є функцією усіх інших факторів – природи, температури, домішок).

Слід розрізняти **кінетичний порядок** – це сума показників у кінетичному рівнянні (що може приймати не тільки цілі, але й дробові, 0 й навіть від'ємні значення), і **молекулярність** – кількість молекул, що реально беруть участь у елементарній взаємодії. Для простих реакцій ці поняття співпадають. Але слід мати на увазі, що молекулярність може приймати значення 1 і 2 (можливо й 3).

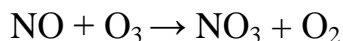
Наприклад, мономолекулярною реакцією є реакція термічної дисоціації:



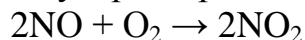
або ізомеризації, наприклад:



Прикладом бімолекулярної реакції є реакція окиснення оксиду азоту озonom:



Прикладів істинно тримолекулярних реакцій небагато, одна з них є



(зараз взагалі сумніваються в існуванні три – і більше молекулярних реакцій через їх мізерну ймовірність).

Реакція з нульовим кінетичним порядком скоріш за все є гетерогенною, а реакції с дробовим, від'ємним, високим (три або вище) кінетичними порядками скоріш за усе є складними.

З давніх часів було помічено, що швидкість хімічної реакції суттєво зростає із підвищенням температури: так, щоб почалася реакція горіння, треба спочатку сильно нагріти горючу речовину.

Я. Вант-Гофф встановив емпіричне правило:

“З підвищенням температури на 10 °C швидкість реакції зростає у 2÷4 рази”, тобто:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma_T = 2 \div 4$$

де γ_T – температурний коефіцієнт; T і T+10 – це температура дана і вища на 10К.

Для не дуже широкого температурного інтервалу ($\Delta T \sim 100\text{K}$) можна скористатися похідними від нього рівняннями:

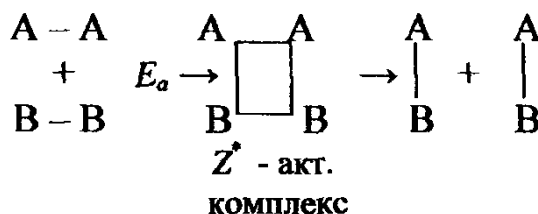
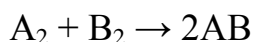
$$k_{T_2} = k_{T_1} \gamma_T^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Так, при $\gamma_T = 2$ при зміні температури на 100К швидкість реакції, як нескладно розрахувати, має зростати у $2^{10} = 1024$ разів, а при $\gamma_T = 4$ це зростання вже складає мільйони разів.

З першого погляду це пояснюється достатньо просто – зростанням кінетичної енергії молекул. Але для 1 моль одноатомного газу, наприклад, $\bar{E}_K = \frac{3}{2} RT$, і при підвищенні температури від 273К до 373К зростання її не може перевищувати 1,4 рази. Така різниця є обумовленою тим, що у хімічну взаємодію при зіткненні вступають не усі молекули, а лише **активні**, тобто молекули, що мають значний надлишок енергії у порівнянні із середньою для усіх молекул (нагадаємо, що кінетична енергія молекул змінюється у широких межах). Цей надлишок називається **енергією активації** і позначається E_a .

На що витрачається цей надлишок енергії? У молекулах реагентів і продуктів реакції є своя певна система хімічних зв'язків (див. попередній розділ), і для хімічного перетворення потрібно розірвати початкову систему і створити

нову, кінцеву систему зв'язків. Ця перебудова відбувається через нестійкий проміжний стан (своєрідну гібридну сполуку) – активований комплекс; у ньому початкова система зв'язків дуже послаблена, але ще не цілком розірвана, а кінцева система зв'язків намічена, але ще цілком не сформована, що можна наочно представити схемою:



Утворення активованого комплексу потребує енергії (E_a), що, між іншим, є нижчою за сумарну, енергію розриву початкової системи зв'язків; потім він самодовільно розкладається на продукти реакції. Тому є певна кореляція між величинами E_a та енергією хімічних зв'язків у реагентах. Енергетична діаграма процесу має вигляд:

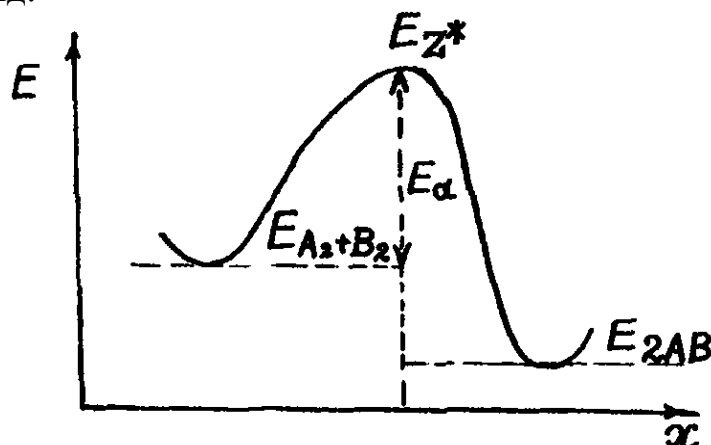


Рис. 14.

Зрозуміло, що чим більш високим є потенційний бар'єр між вихідними реагентами і активованим комплексом, тобто чим більшою є енергія активації E_a , тим менша кількість молекул реагентів зможе здолати його і отже тим меншою має бути швидкість реакції, і навпаки. Якщо вважати величину E_a сталою (що насправді спостерігається, особливо в не дуже значному інтервалі температур $\Delta T < 1000\text{K}$), залежність швидкості хімічної реакції від температури (через константу швидкості) записується через рівняння Арреніуса:

$$k = B \cdot e^{\frac{E_a}{RT}},$$

де B – передекспоненціальний (ентропійний) множник, або стеричний (просторовий) фактор; він визначається не енергетичними параметрами, а розмірами, формою, структурою молекул і частотою їх зіткнення, отже, майже не залежить від температури. Чим більшими є розміри молекул і простішою їх структура, тим (у цілому) є більшим B -фактор.

З рівняння Арреніуса витікає, що швидкість залежить від E_a і T . Можна записати рівняння Арреніуса у напівлогарифмічній формі: $\ln k = \ln B - E_a / RT$. Якщо прийняти $\ln k$ за y , $1/T$ за x , то ми матимемо рівняння прямої $y = a - bx$, де $a = \ln B$, $b = E_a / R$, тобто це рівняння матиме вигляд прямої з від'ємним кутовим коефіцієнтом:

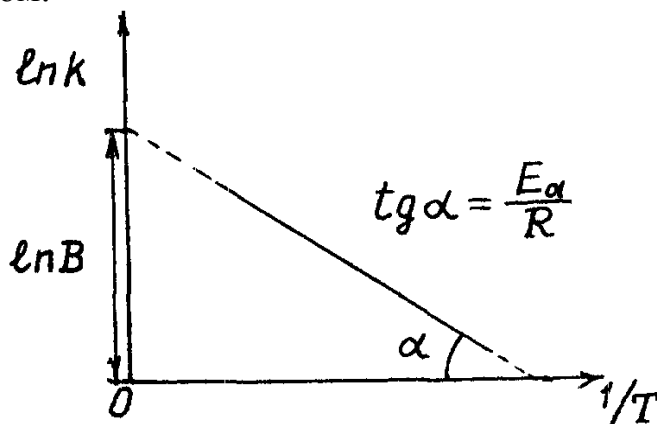
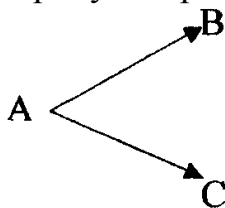


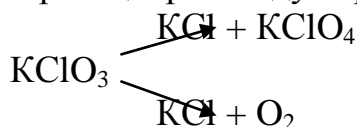
Рис. 15.

Складнішими є реакції з декількома активними комплексами. В основному їх поділяють на 2. типи:

а) **паралельні реакції**, коли водночас утворюється декілька різних активованих комплексів і, отже, — продуктів реакції, або схематично:



Прикладом паралельної реакції є реакція розкладу бертолетової солі:



Швидкість такої реакції визначається швидкістю найшвидшого розгалуження.

б) **послідовні (консекутивні) реакції** — це реакції, що проходять крізь декілька стадій з послідовним утворенням декількох активованих комплексів та проміжних (здебільшого нестійких) сполук; між іншим, різко знижуючи (протягом реакції) температуру, можна “заморозити” проміжні продукти реакції, що застосовується для з'ясування механізму реакції.

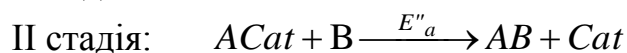
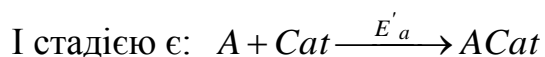
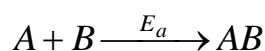
Швидкість послідовної реакції, яку можна схематично представити як



визначається, навпаки, швидкістю найповільнішої зі стадій реакції. Прикладом послідовних реакцій є **каталітичні** і **ланцюгові** реакції.

Каталіз — це явище різкої зміни швидкості реакції під дією домішок, т.з **каталізатора** — речовини, яка не входить до складу ні реагентів, ні продуктів реакції, тобто хімічно не змінюється у реакції. **Слід пам'ятати, що каталізатор не може прискорити термодинамічно неможливу реакцію, коли $\Delta G (p) > 0$!** По-друге, каталізатор не впливає на стан рівноваги, а лише

прискорює його настання. Здебільшого, коли кажуть про каталіз, мають на увазі різке прискорення, тобто зростання швидкості реакції (**позитивний каталіз**), але є й випадки різкого уповільнення реакції під дією каталізатора (це – **негативний каталіз**, або **інгібування**, він часто застосовується при захисті металів від корозії, масла від прогоркання, фарбників – від вицвітання, пластмас і канчуків – від деструкції тощо). Розрізняють **гомогенний каталіз** (і каталізатор, і реагенти складають одну гомогенну систему) і **гетерогенний каталіз** (каталізатор складає окрему від реагентів фазу, найчастіше – кристалічну). Прикладом гомогенного каталізу є реакція окиснення SO₂ (баштовий метод): $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{NO}_2} 2\text{SO}_3$, а гетерогенного – та ж реакція у присутності твердого V₂O₅, Pt або Ag₃VO₄ або синтезу амоніаку на залізному каталізаторі. Теорія гетерогенного каталізу детально ще не розроблена. Що стосується гомогенного каталізу, то він є обумовлений утворенням нестійких проміжних сполук між каталізатором та одним з реагентів. Наприклад, у реакції:

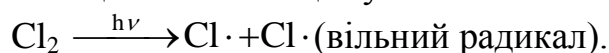


Під каталізатора загальна енергія активації нібито роздрібнюється на декілька сходинок, оскільки $E_a > E'_a$ (E''_a), внаслідок чого швидкість реакції різко зростає. При негативному каталізі, навпаки, $E_a < E'_a$, що призводить до уповільнення реакції. Послідовними є також реакції іншого типу – ланцюгові, хоча і в них є щось на кшталт каталізатора, точніше **ініціатора** (це не обов'язково речовина, роль ініціатора відіграє світло, жорстке випромінення, електричний розряд тощо). Яскравим прикладом ланцюгових реакцій є взаємодія H₂ і Cl₂: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$.

У темряві при звичайній температурі реакція взагалі не відбувається, але при освітленні відбувається вибух.

Ланцюгова реакція складається з трьох основних стадій (точніше частин):

I. Ініціювання ланцюгу:

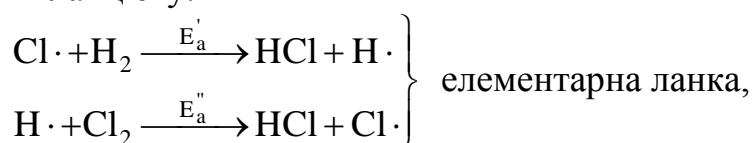


Цей етап є активаційним, оскільки потребує значної E_a , але джерелом енергії для подолання енергетичного бар'єру виступає світло.

Можна розрахувати частоту променів світла. Оскільки відбувається повний розрив зв'язку Cl – Cl, то $E_a = E_{\text{Cl}-\text{Cl}}$, отже $h\nu = E_{\text{Cl}-\text{Cl}}$, звідки:

$\nu = E_{\text{Cl}-\text{Cl}} / h = 239 \text{ кДж/моль} \cdot 10^3 / 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$,
звідки $\lambda = c / \nu = 300 \cdot 10^6 \text{ м/с} / 6 \cdot 10^{14} \text{ с} = 50 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}$, що відповідає довжині хвилі синьо-зеленого кольору.

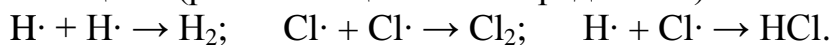
II. Продовження ланцюгу:



і потім усе починається спочатку. З великої кількості таких ланок складається

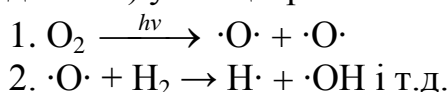
уся ланцюгова реакція. Справа у тім, що значення E_a' або E_a'' є значно меншими, ніж E_a , і енергії, що виділяється за рахунок реакції, з надлишком вистачає для підтримання реакції, і тому, розпочавшись, ланка продовжує увесь ланцюг з великою швидкістю аж до його обриву.

III. Обрив ланцюга (рекомбінація вільних радикалів):

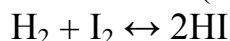


Обрив в основному відбувається на інертних молекулах (Ar, N₂, тощо) або стінках реактору (посудини), і тому відбувається досить зрідка.

Дана реакція є прикладом нерозгалуженої ланцюгової реакції, оскільки кількість активних частинок на початку і в кінці ланки є сталою. Реакція горіння водню у кисні є прикладом розгалуженої ланцюгової реакції, оскільки кількість активних частинок (вільних радикалів) у ланці зростає:



Взагалі дуже багато реакцій (горіння, полімеризації, розкладу) є ланцюговими. Особливим прикладом паралельних реакцій є оборотні реакції, тобто які йдуть в один бік (пряма реакція) і у протилежний бік (зворотня реакція), наприклад:



Таких реакцій ми торкалися у минулій темі “Хімічні рівноваги”. Вважаючи, що обидві реакції є простими, запишемо для них кінетичні рівняння:

$$\begin{aligned} v_{\text{пр.}} &= k_{\text{пр.}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} \\ v_{\text{звр.}} &= k_{\text{звр.}} \cdot c_{\text{HI}}^2 \end{aligned}$$

Загальна швидкість такої паралельної реакції дорівнює різниці між швидкостями прямої і зворотної реакцій:

$$v = v_{\text{пр.}} - v_{\text{звр.}} = k_{\text{пр.}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} - k_{\text{звр.}} \cdot c_{\text{HI}}^2,$$

оскільки концентрація реагентів (H₂, I₂) протягом часу реакції зменшується, то й швидкість прямої реакції теж зменшується; а оскільки концентрація продукту (HI) завдяки цьому зростає, то і швидкість зворотної реакції зростає, і врешті-решт вони стають рівними одна одній: $v_{\text{пр.}} = v_{\text{звр.}}$, тобто швидкість загальної реакції дорівнює 0 (цей стан зветься хімічною рівновагою), у цей момент:

$$k_{\text{пр.}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} = k_{\text{звр.}} \cdot c_{\text{HI}}^2$$

або з урахуванням позначень для концентрацій компонентів у стані рівноваги:

$$k_{\text{пр.}} [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_{\text{звр.}} \cdot [\text{HI}]^2$$

Дещо перетворимо цей запис:

$$\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{звр.}}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]},$$

що є виразом константи хімічної рівноваги, тобто:

$$K_C = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{звр.}}}$$

Таке співвідношення суворо виконується лише для простих реакцій, з яких складається паралельна оборотна реакція.

РОЗДІЛ 3 РОЗЧИНИ

Лекція №1

Загальна теорія розчинів

1. Розчини, їх концентрація.
2. Термодинаміка утворення розчинів.
3. Розчинність речовин, її залежність від різних факторів.
4. Колігативні властивості розчинів.

Після з'ясування загальних закономірностей хімічних процесів розглядатимуться конкретні системи та процеси, що відбуваються у них.

Особливе місце серед систем займають *розчини*.

Розчини – це гомогенні системі змінного складу, що перебувають у стані рівноваги. Тому вони є термодинамічними стабільними системами. Змінність складу – це риса, за якою розчини дещо нагадують механічні суміші, але гомогенність наближає їх до хімічних сполук. У розчині звичайно виділяють дві основні складові: *розчинник* і *розчинну речовину*.

За розчинник звичайно приймають ту складову речовину, що знаходиться у тому ж самому агрегатному стані, що й розчин; у випадку, коли обидва компоненти відповідають цій умові (наприклад, вода і сірчана кислота), то розчинником вважають переважаючу за кількістю або масою складову. Звичайно у розчині є один розчинник, а розчинених речовин може бути 1, 2 або декілька. Щоправда, зустрічаються системи з двох, трьох або більшої кількості розчинників, що не змішуються між собою, але таку систему вже не можна вважати за розчин, оскільки вона є гетерогенною. З такими системами ви будете зустрічатися у наступному курсі при вивченні явища екстракції.

Найважливішими у курсі хімії є розчини, у яких розчинником слугує вода, тобто водні розчини, хоча часто зустрічаються і розчини іншого типу – спиртові, ефірні, бензольні і навіть тверді розчини; між іншим, повітря теж є своєрідним розчином – газоподібним.

Однією з найважливіших характеристик розчину є *концентрація*, що визначає його кількісний склад (оскільки розчин має саме змінний склад). Є декілька способів виразу концентрації.

1. *Масова частка* дорівнює відношенню маси розчинної речовини до маси розчину:

$$m = \frac{m_i}{m_p},$$

це безрозмірна величина. Якщо у водному розчині міститься лише одна розчинна речовина, то

$$\varpi = \frac{m_{pp}}{m_{pp} + m_{p-ка}}.$$

Якщо величину ω_i помножити на 100, то отримаємо *масовий відсоток*.

2. Молярна частка дорівнює відношенню кількості розчинної речовини до загальної кількості речовини усього розчину, тобто:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

x_i є безрозмірною величиною, що може застосовуватися і у вигляді молярного відсотка (у 100 разів більша величина). У випадку однієї розчиненої речовини у розчині, буде:

$$x_{pp} = \frac{n_{pp}}{n_{pp} + n_{p-ка}}.$$

3. Масова концентрація дорівнює масі розчинної речовини, поділеної на об'єм розчину:

$$\rho_i (г/л) = \frac{m_i}{V_p}.$$

Близьким до цієї величини є **титр** розчину, тобто маса розчинної речовини, що міститься у 1 мл розчину. Звідси

$$\rho_i = T_i \cdot 1000.$$

4. Молярна концентрація визначається відношенням кількості розчинної речовини до об'єму розчину:

$$c_i (\text{моль/л}) = \frac{n_i}{V_i}.$$

Часто застосовують скорочену форму розмірності $M \equiv \text{моль/л}$.

Різновидом цього способу є **молярна концентрація еквівалента** речовини (застаріле – “**нормальність**”), що дорівнює відношенню кількості еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$c_{ек} (\text{моль/л}) = \frac{n_{ек,i}}{V_p}.$$

Часто замість розмірності моль/л застосовують позначення “ n ”, тобто $n \equiv \text{моль/л}$.

5. Моляльність – це кількість розчинної речовини, поділеної на масу (m_s) розчинника ($m_{p-ка}$):

$$c_{m,i} (\text{моль/кг}) = \frac{n_i}{m_{p-ка}}.$$

Скорочене позначення розмірності $\text{моль/кг} \equiv M_n$.

Процес розчинення є не простим механічним розподілом частинок речовини, що розчиняється, він включає в себе взаємодію частинок цієї речовини з молекулами розчинника. У багатьох випадках це супроводжується зменшенням загального об'єму (молярне стиснення), зміною кольору (при розчиненні безбарвного CuSO_4 у воді розчин набуває блакитного кольору), суттєвими тепловими ефектами (розчинення H_2SO_4 , спирту у воді).

Деякі з сполук, що утворюються у розчині (т.з. **сольвати**, або у випадку водного розчину – **гідрати**) можна ідентифікувати фізично-хімічними методами, а іноді – навіть виділити у вільному вигляді ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Це дало підставу Д.І. Менделєєву стверджувати, що розчини – це насправді суміші сполук – сольватів, тобто розчини – це хімічні сполуки змінного складу. Прибічники

"фізичної теорії" розчинів (С.Арреніус, Вант-Гофф), критикуючи "хімічну теорію", стверджували, що процес розчинення є фізичним процесом подрібнення до молекулярних розмірів розчинної речовини з наступним рівномірним розподілом цих частинок у масі розчинника. При цьому вони посилалися на схожість між властивостями розчинів та газів. Насправді, ця теорія є справедливою лише для т.з. ідеальних розчинів: сумішей газів, твердих розчинів ізоморфного типу (SrSO_4 - BaSO_4), а також сумішей рідких вуглеводнів (n -гексан – n -гептан). У більшості ж випадків спостерігаються значні відхилення властивостей розчинів від властивостей газів.

Нині процес розчинення розглядається у загальному вигляді як такий, що відбувається у 3 стадії:

1. Руйнування структури (для кристалічної речовини – кристалічної ґратки) розчинної речовини до структурних одиниць молекулярних розмірів.
2. Сольватація структурних одиниць розчинної речовини.
3. Розподіл сольватованих частинок по усьому об'єму розчина.

Розглянемо процес розчинення з позицій термодинаміки, вважаючи цей процес ізобаричним ($p = \text{const}$). На першій стадії відбувається розпорядкування (розладнання) розчинної речовини, і тому – зростання ентропії, тобто $\Delta S_I > 0$.

У той же час, руйнування кристалічної ґратки (або іншої структури), що має певну енергію зв'язків ($E_{кр}$), потребує витрат енергії на розрив цих зв'язків між структурними одиницями, тобто цей процес є ендотермічним ($\Delta H_I > 0$).

Друга стадія супроводжується утворенням нової системи зв'язків між структурними одиницями розчинної речовини та молекулами розчинника, тобто зниженням ентальпії ($\Delta H_{II} < 0$, процес екзотермічний); це відповідає структуруванню системи, тобто зменшенню безладдя у ній, отже і ентропії системи ($\Delta S_{II} < 0$).

Енергетичні зміни на третій стадії (особливо для розведених розчинів) незначні (тобто $\Delta H_{III} \approx 0$), але супроводжуються розпорядкуванням системи ($\Delta S_{III} > 0$).

За принципами термодинаміки, загальні зміни термодинамічних функцій є наступні:

$$\Delta H_p = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{III} \approx \Delta H_I + \Delta H_{II},$$

тобто, знак теплового ефекту при розчиненні визначається співвідношенням ΔH_I і ΔH_{II} .

Якщо $|\Delta H_I| > |\Delta H_{II}|$, то $\Delta H_p > 0$, тобто процес розчинення супроводжується поглинанням теплоти (наприклад, розчинення NH_4Cl , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тощо).

Якщо ж, навпаки, $|\Delta H_I| < |\Delta H_{II}|$ (що найчастіше відбувається при розчиненні у воді речовин, що мають значну здатність до гідратації і водночас не надміцну структуру: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_4 , CuSO_4 , Na_2CO_3 тощо), то $\Delta H_p < 0$, тобто процес розчинення є екзотермічний.

Зміна ентропії відповідає співвідношенню:

$$\Delta S_p = \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III}$$

і здебільшого має позитивний знак ($\Delta S_p > 0$).

Взагалі, процес розчинення є самодовільним, тобто необхідною умовою його перебігу є виконання нерівності $\Delta G_p < 0$, тобто вільна енергія Гіббса для розчину має бути меншою за аналогічну загальну величину для розчинника та розчинної речовини. Запишемо:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p,$$

звідки

$$\Delta H_p - T\Delta S_p < 0,$$

або

$$\Delta H_p < T\Delta S_p,$$

що безумовно виконується для "екзотермічних" розчинів ($\Delta H_p < 0$; $\Delta S_p > 0$).

У випадку "ендотермічних" розчинів розчинення відбувається тільки за рахунок ентропійної складової і має певні обмеження, а саме: $|\Delta H_p| < |T\Delta S_p|$.

У випадку утворення ідеальних розчинів, для яких $\Delta H_p \approx 0$, процес розчинення відбувається лише завдяки ентропійному факторові, оскільки $\Delta G_p \approx -T\Delta S_p$ (причому $\Delta S_p \approx \Delta S_{III}$).

У деяких випадках (розчини рідин у рідинах $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – безперервні розчини, газові суміші) величина $\Delta G_p < 0$ при будь-якому співвідношенні між розчинником та розчинною речовиною; у такому випадку кажуть про безмежну взаємну розчинність речовин.

Але якщо взяти як розчинник рідину (зокрема, воду), то тверді та газоподібні (а також і деякі рідкі) речовини розчиняються у ній не безмежно, а до деякої межі, що відповідає умові $G_p = G_{\min}$. При подальшому додаванні розчинної речовини вона припиняє розчинятися у розчиннику, оскільки настає стан рівноваги між розчином та розчинною речовиною. Такий розчин називають **насиченим**, а його концентрацію – **розчинністю** даної розчинної речовини у даному розчинникові: $c_{\text{нас.}} \equiv c_s$.

Розчинність залежить від декількох факторів: природи розчинника та розчинної речовини, температури, тиску (здебільшого для газів), наявності домішок інших розчинних речовин. Вплив фактору природи речовин можна стисло сформулювати так, як це зробили алхіміки: **“подібне розчинне у подібному”**. Розшифровуючи це, пояснимо: схожі за характером хімічних зв'язків та структурою речовини краще розчиняються одна в одній. Тому малополярні речовини краще розчиняються у малополярних розчинниках, а сильнополярні та іонні – у полярних розчинниках (зокрема, воді).

Процеси сольватації сприятливо позначаються на розчинності; тому ті речовини, що гідратуються або утворюють водневі зв'язки із водою, добре (або навіть безмежно) у ній розчинні. Але якщо енергія зв'язків у розчинній речовині є надто великою (наприклад, BaSO_4), то незважаючи на тип зв'язку, речовина є погано розчинною.

Вплив фактору температури на розчинність речовин не є однозначним. Розчинність більшості твердих та рідких речовин зростає з температурою (порівняйте розчинність цукру або солі у холодній та гарячій воді), проте у деяких випадках величина c_s спочатку зростає, а потім починає падати. За принципом Ле-Шательє, розчинність речовин, що утворюють "ендотермічні"

розчини (це здебільшого кристалічні речовини), має зростати з підвищенням температури. Але треба мати на увазі, що при певній температурі починається руйнація або перебудова сольватів у розчині, що призводить до зменшення розчинності.

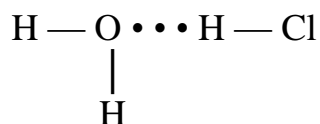
У випадку розчинення газоподібних речовин завжди мають утворюватися "екзотермічні" розчини ($\Delta H_p < 0$), оскільки $\Delta H_I \approx 0$ (структура у газу відсутня), і $\Delta H_p \approx \Delta H_{II} < 0$. Тому за принципом Ле Шател'є, розчинність газу з підвищенням температури має знижуватися (що й спостерігається: пухирці газу на стінках склянки з холодною водою, що виставили у тепле місце).

Вплив тиску на розчинення є дуже помітним для газів (хоча при надвисоких тисках і розчинність твердих речовин змінюється). В відповідності із принципом Ле-Шател'є, розчинність газу має зростати із підвищенням тиску (газова вода, вина). При ізотермічних умовах ($T = const$) розчинність газів підпорядковується **законові Генрі: "Розчинність газу зростає прямо пропорційно зростанню тиску"**, тобто

$$c_{S,i} = G_i \cdot p_i,$$

де G_i – стала Генрі, що не залежить від тиску, а лише від природи газу та розчинника і від температури; p_i – парціальний тиск газу (він визначається співвідношенням: $p_i = p \cdot x_i$, де x_i – молярна частка газу у газовій суміші). Якщо $x_i = 1$, тобто маємо чистий газ, то $p_i = p$, і $c_{S,i} = Gp$.

Закон Генрі є справедливий лише для розведених розчинів, отже – для малорозчинних газів (або при наднизьких парціальних тисках останніх). У випадку водних розчинів закон Генрі виконується лише для таких неполярних або малополярних газів, як O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 і не виконується для добре розчинних газів HCl , SO_2 , CO_2 , NH_3 , що складаються з полярних молекул (HCl , NH_3 , SO_2) або молекул з полярними зв'язками (CO_2), до того ж здатних утворювати водневі зв'язки з молекулами води за схемою:



Що стосується впливу сторонніх домішок на розчинність газів, то ще Сеченовим було відкрито явище "**висолювання**" газів у водних розчинах, тобто зменшення їх розчинності у воді під впливом солей (а також інших електролітів); цей закон у аналітичній формі має вигляд:

$$c_S = c_{S,0} e^{-Kc},$$

де c_S і $c_{S,0}$ – розчинність газу у розчині солі та у чистому розчиннику, відповідно; c – концентрація солі; K – стала, що залежить від природи усіх речовин у розчині і від температури.

Оскільки, згідно із **законом Сеченова: «Розчинність кисню (та інших газів) повітря у морській (солоній) воді є значно меншою, ніж у річковій або озерній (тобто прісній)»**, то прісноводні істоти (риби, раки, тощо) не можуть дихати у морській воді і гинуть при попаданні до неї.

Колігативними називаються такі властивості розчину, які в першу чергу визначаються його концентрацією.

Зобразимо діаграму стану розчинника (води) та розчину на її основі у координатах $p = f(T)$:

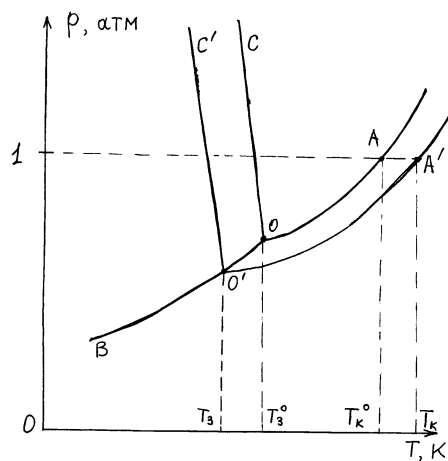


Рис. 16

У випадку чистої води криві OA, OB, OC називаються кривими **випаровування, сублімації та плавкості**.

Насиченою парою називають пару, що перебуває у рівновазі з водою (у рідкому або кристалічному стані). При розчиненні у воді будь-якої нелеткої речовини (сіль) рівновага **рідина ↔ пара** має зсунутись у лівий бік (за принципом Ле Шател'є), оскільки вміст розчинника у розчині зменшується. Таким чином, тиск насиченої пари (або, інакше, **пружність**) має зменшитись над розчином порівняно із чистим розчинником (крива O'A').

Закон Рауля: “Відносне зниження пружності пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини у розчині”, тобто:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{p^0 - p}{p^0} = x_{pp}$$

де p^0 , p – пружність пари над розчинником та розчином, відповідно, x_{pp} – молярна частка.

Як нескладно показати, $p = p^0 x_{p-ка}$, **тобто пружність пари розчинника над розчином є пропорційним молярній частці розчинника у розчині** (це є другою формулюванням закону Рауля). Закон Рауля (як між іншим і усі інші колігативні закони) виконується для розведених розчинів, до того ж близьких до ідеальних. Якщо у розчині спостерігається помітна сольватація, спостерігаються значні відхилення від закону Рауля.

З закону Рауля витікають два наслідки (їх іноді називають другим законом Рауля). Якщо звернутися до діаграми стану води і розчину, то видно, що точка O, що відповідає її кристалізації (замерзання) для розчину (O') є дещо зсунутого у бік нижчих температур.

Перший наслідок

“Зниження температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником є пропорційним молярності розчину”, тобто

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3 = K_T c_m$$

де T_3^0 і T_3 – температури замерзання розчинника і розчину, відповідно;
 c_m – молярність розчину;
 K_T – криоскопічна стала (що залежить лише від природи розчинника).

Тому морська вода замерзає при нижчій температурі, ніж прісна, і для того, щоб позбутися льоду на вулицях або тротуарах взимку, його посипають сіллю.

Другий наслідок

З діаграми стану випливає, що точка А, що відповідає кипінню води (або взагалі розчинника), зсувається для розчину у правий бік, тобто температура кипіння розчину є вищою за температуру кипіння розчинника.

“Підвищення температури кипіння розчину порівняно з чистим розчинником є пропорційним молярності розчину”, тобто:

$$\Delta T_k = T_k - T_k^0 = E_T c_m,$$

де T_k, T_k^0 – температури кипіння розчину і розчинника, відповідно;
 E_T – ебуліоскопічна стала, що визначається лише природою розчинника.

Тому температура, при якій вариться посолений борщ, або варення (солодоці) є вищою, ніж 100°C (373К).

Для води величина $K_T = 1,86$, а $E_T = 0,52$ К·кг/моль, відповідно.

Є розчинники із значно вищими криоскопічними та ебуліоскопічними сталими. На використанні закону Рауля і, особливо, наслідках з нього базуються методи визначення молярних мас розчинених речовин.

Уявимо собі дослід: посудину розділимо напівпроникною перетинкою (що пропускає молекули води, але не пропускає розчинені молекули чи іони) і наллємо у одну половину воду, а у другу – розчин. На межі розчин-вода виникне явище самодовільного проникнення молекул води з чистої води до розчину, яке характеризується так званим **осмотичним тиском** (бо це явище носить назву “осмос”).

Закон Вант-Гоффа: “Осмотичний тиск на межі розчин – розчинник дорівнює тому тискові, що мала б розчинна речовина, якби вона перебувала за даних умов у газоподібному стані і займала б об’єм розчину”.

Таким чином за Вант-Гоффом, до розчинної речовини можна застосувати газові закони, зокрема, закон Менделєєва-Клапейрона.

Якщо прийняти $P \equiv \pi$, то можна записати:

$$\pi V_p = n_{pp} RT,$$

звідки

$$\pi = n_{pp} RT / V_p;$$

але

$$n_{pp} / V_p = c,$$

тобто

$$\pi = cRT.$$

Таким чином, за законом Вант-Гоффа, осмотичний тиск є пропорційним молярній концентрації розчину. Явища осмосу відіграють дуже важливу роль у природі, особливо у живій (так, зокрема, у висмоктуванні води корінням рослин з ґрунту та передача її до найвищих верхівок рослин); між іншим, спрага – це теж прояв явищ осмосу.

Лекція №2

Розчини електролітів

1. Теорія електролітичної дисоціації.
2. Електропровідність розчинів електролітів.

Ще у XVIII – XIX сторіччях вчені звернули увагу, що розчини або розтопи деяких розчинних речовин проводять електричний струм. Вони дістали назву **“електроліти”** (літос – камінь).

Електролітами є луги, солі, кислоти. Ті з них, що добре проводять електричний струм, дістали назву **“сильні електроліти”**, інші – **“слабкі”**. Після відкриття колігативних законів виявилось, що у розчинів електролітів спостерігаються значні позитивні відхилення від них, тобто вони поводити себе так, нібито мали вищу концентрацію, ніж задано. Тобто вирази колігативних законів мали бути дещо змінені, а саме домноженням на деяке число $i > 1$:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = ix; \quad \Delta T_3 = iK_T c_m; \quad \Delta T_K = iE_T c_m; \quad \pi = icRT,$$

де i – ізотонічний коефіцієнт, що в усіх виразах для одного й того ж розчину має однакове значення. Було встановлено, що

$$\lim_{c \rightarrow 0} i = N,$$

де $N = 2, 3, 4$.

Так, для NaCl $N = 2$; для CaCl₂ $N = 3$; для LaCl₃ $N = 4$ тощо.

Природу розчинів електролітів з'ясував шведський вчений **С. Арреніус**, який створив **теорію електролітичної дисоціації**, основні засади якої є:

1. При розчиненні у воді електроліти (молекули або кристали) розкладаються на вільні іони: **катіони**, що несуть **позитивний** заряд, та **аніони**, що несуть **негативний** заряд.

Цей процес відбувається самодовільно, без впливу зовнішнього електричного поля, а під його впливом лише відбувається спрямований рух іонів (катіонів – до катода (–), а аніонів – до анода (+)).

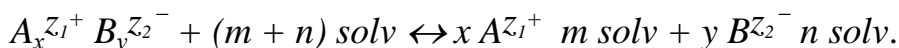
2. Процес електролітичної дисоціації є оборотним, тобто крім прямого процесу – дисоціації, відбувається зворотний процес – **молізація**, і тому дисоціації піддається лише частина електроліта у розчині.

Частка молекул (або, взагалі, речовини) розчиненого електроліта, що розкладається на іони, носить назву **ступеня електролітичної дисоціації**:

$$\alpha = \frac{c_D}{c}.$$

С. Арреніусу (прихильнику фізичної теорії розчинів) не вдалося з'ясувати причин процесу електролітичної дисоціації. Між тим, хімічна теорія розчинів досить легко відповідає на це запитання: **процес електролітичної дисоціації – це процес, що супроводжує сольватацію**; якщо енергія сольватації є настільки значною, аби розірвати зв'язки у молекулі електроліта (вже видозмінений), відбудеться її розклад на іони:

$A_x B_y + (m + n) \text{ solv} \leftrightarrow A_x B_y (m + n) \text{ solv} \leftrightarrow x A^{z_1+} m \text{ solv} + y B^{z_2-} n \text{ solv}$,
 для молекулярного електроліта типу HCl або для іонного електроліта:



За ступенем дисоціації усі електроліти поділяються на 2 групи:

1. **Сильні** ($\alpha \approx 1$); це практично усі солі, деякі неорганічні кислоти (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ тощо) та сильні основи – луги (NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂).

2. **Слабкі** ($\alpha \ll 1$); до них відносяться практично усі органічні кислоти (CH₃COOH – оцтова, (COOH)₂ – щавлева кислота) і основи, деякі неорганічні кислоти (H₂S, HCN, H₂CO₃) і основи (NH₄OH, Cu(OH)₂, Fe(OH)₂) та усі амфотерні гідроксиди (Al(OH)₃, Zn(OH)₂).

Іноді окремо виділяють групу електролітів **середньої сили**, для яких $\alpha \leq 0,3$ (H₃PO₄, H₂SO₃, Mg(OH)₂, La(OH)). Таким чином, величина α залежить від природи електроліта; але α залежить і від природи розчинника: так, HCl у водному розчині є сильним електролітом ($\alpha = 1$), а у бензолному – неелектролітом.

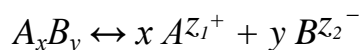
По-друге, ступінь електролітичної дисоціації залежить від температури (для слабких електролітів). Справа у тому, що процес електролітичної дисоціації потребує витрат енергії на розрив зв'язків у електроліті, тобто є ендотермічним процесом ($\Delta H_D > 0$). Тому із підвищенням температури, за принципом Ле Шател'є, рівновага дисоціації зсувається у бік прямої реакції, тобто у бік збільшення частки продисоційованого електроліта. Очевидно, у випадку слабких електролітів енергії сальватації не є досить для повного розриву зв'язків в усіх молекулах електроліту, як це має місце для сильних електролітів. Зрозуміло, що у випадку останніх величина α слабо залежить від температури (якщо не відбуваються якісь вторинні процеси).

Ступінь електролітичної дисоціації у випадку слабких електролітів суттєво залежить від концентрації розчину електроліта, зменшуючись із підвищенням c до нуля і зростаючи при розведенні:

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \alpha = 0, \quad \lim_{c \rightarrow 0} \alpha = 1,$$

тобто слабкі електроліти займають проміжне становище між електролітами та неелектролітами.

Оскільки процес електролітичної дисоціації є оборотний:



(зрозуміло, що при цьому має виконуватися правило електронейтральності, тобто $xz_1+ = yz_2-$), він може бути охарактеризований **константою електролітичної дисоціації**:

$$K_D = \frac{[A^{z_1+}]^x [B^{z_2-}]^y}{[A_x B_y]}$$

Звичайно ж, K_D залежить лише від природи розчину електроліта і температури і не залежить від його концентрації, тобто, це більш загальна характеристика електроліта, ніж α .

На прикладі найпростішого електроліта типу $AB \leftrightarrow A^{z+} + B^{z-}$ (наприклад, NH_4OH) покажемо взаємозв'язок між величинами α і K_D . Якщо концентрація розчину електроліта дорівнює c , а його ступень дисоціації α , то концентрація продисоційованої частини електроліта

$$c_D = \alpha c = c_A^{z+} = [A^{z+}] = c_B^{z-} = [B^{z-}].$$

Тоді концентрація молекулярної (недисоційованої) частини електроліта дорівнює $c_M = (1 - \alpha)c$. Запишемо, виходячи з цього, вираз для константи електролітичної дисоціації:

$$K_D = \frac{[A^{z+}][B^{z-}]}{[AB]} = \frac{\alpha \cdot c \alpha \cdot c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Ми отримали аналітичний вираз (для окремого випадку) закону розведення Оствальда: **“ступінь електролітичної дисоціації при розведенні розчину зростає, сягаючи одиниці”**.

Покажемо, що α зменшується із зростанням c розчину (і навпаки). Дійсно, для розчину слабкого електроліта середньої концентрації, як ми вже зазначали, $\alpha \ll 1$. Тоді у рівнянні Оствальда у знаменнику можна знехтувати величиною α і записати:

$$K_D \approx \alpha^2 c, \quad \text{звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c}} = \frac{\sqrt{K_D}}{\sqrt{c}},$$

тобто α є величиною, оберненою до c , і тому $\lim_{c \rightarrow \infty} \alpha = 0$. Можна також показати взаємозв'язок величин α та i :

$$\alpha = \frac{i - 1}{N - 1}.$$

Теорія Арреніуса тільки якісно описує властивості розчинів сильних електролітів, оскільки не враховує дуже потужну міжіонну взаємодію у розчині через їх дуже високу концентрацію. У розчинах сильних електролітів молекули (за винятком надвисоких концентрацій у деяких електролітах) взагалі не існують, а взаємодія іонів призводить лише до виникнення іонних пар (двійників, трійників тощо).

Розглянемо дещо детальніше таку важливу характеристику розчинів електролітів, як **електропровідність**. Електропровідність – це водночас і властивість, і величина:

$$K = \frac{1}{R},$$

де R – електричний опір. Оскільки

$$R = \rho \frac{\ell}{s},$$

де ρ – питомий опір, ℓ – довжина, s – площа перерізу провідника, то

$$K = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{\ell}$$

Величину $\kappa = 1/\rho$ називають **питомою електропровідністю**, і вона залежить від властивостей, а не від геометрії провідника, а саме χ залежить від природи розчину електроліта, його концентрації та температури.

Відомо, що $\kappa = e (\sum z_i n_i u_i)$, де e – заряд електрона (універсальна стала $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$); z_i – відносний заряд ($z = 1, 2, 3, \dots$) іона; n_i – кількість іонів в одиниці об'єму (1 см^3); u_i – абсолютна рухливість іонів, тобто швидкість руху у електричному полі напруженістю у 1 В/см .

Зрозуміло, що n_i для розчинів сильних електролітів є набагато більшою, ніж для розчинів слабких електролітів, отже, і величина χ є значно більшою. Із підвищенням температури рухливість іонів (а для слабких електролітів і їх число у одиниці об'єму) зростає, отже має зростати і питома електропровідність. У не дуже широкому інтервалі температур температурна залежність є близькою до лінійної $\kappa = a + bT$. Більш точним є рівняння Арреніуса:

$$\kappa = \kappa_0 / T [\exp(-E_{\chi} / RT)],$$

де E_{χ} – енергія активації електропровідності.

Більш складною (з максимумом) є залежність κ від c :

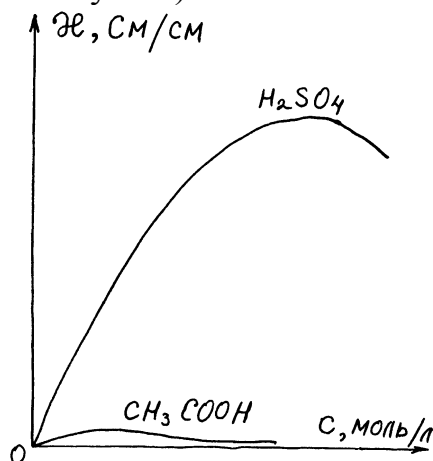


Рис. 17

Такий вигляд залежностей $\kappa = f(c)$ пояснюється протирічливим характером зміни n_i та u_i з концентрацією розчину.

Більш однозначною є залежність від c іншого параметру – **молярної електропровідності**

$$\lambda = \frac{1000}{c} \cdot \kappa.$$

Залежність κ від концентрації має інший вигляд: для сильних електролітів (це рівняння Кольрауша) $\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c}$, де $\lambda_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \lambda$, тобто це лінійна залежність.

Для слабких електролітів $\lambda = \lambda_0 \alpha$, а оскільки $\alpha = \frac{\sqrt{K_D}}{\sqrt{c}}$, то $\lambda \approx \frac{\lambda_0 \sqrt{K_D}}{\sqrt{c}}$, тобто це гіперболічна залежність.

Таким чином, сильні і слабкі електроліти суттєво відрізняються не тільки рівнем величин електропровідності, а й характером концентраційних залежностей. Зниження рухливостей іонів із підвищенням концентрації пояснюється пониженням взаємодії між ними і, як наслідок, їх взаємним гальмуванням при русі у електричному полі.

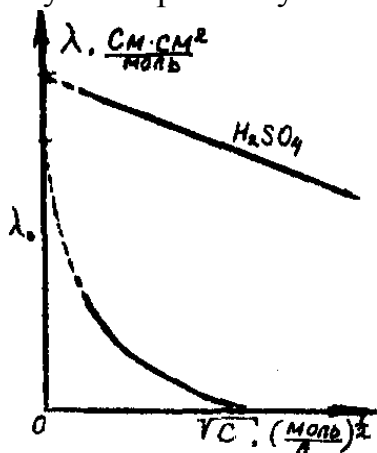


Рис. 18

Для урахування такої взаємодії Д.Н. Льюїс запропонував ввести замість концентрації поняття "**активність**" або "**ефективна концентрація**"; вони зв'язані співвідношенням: $a = fc$, де a – активність, c – концентрація, f – коефіцієнт активності, що відображає ступень взаємодії у розчині електроліта. Величина f залежить від так званої **іонної сили** (Льюїс і Рендалл) розчину, тобто

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

Для досить розведених ($c \leq 0,01$ моль/л) взаємозв'язок між коефіцієнтом активності та іонною силою можна виразити рівнянням, що є аналітичним виразом **граничного закону Дебая та Гюккеля**:

$$\ln f_i = -az_i^2 \sqrt{I},$$

де a – стала, що залежить від природи розчину і температури.

Таким чином, коефіцієнт активності зменшується (отже, міжіонна взаємодія посилюється) із зростанням зарядів іонів та їх концентрації.

Лекція №3

Рівноваги у розчинах електролітів

1. Рівновага у розчинах електролітів.
2. Рівновага гідролізу.
3. Рівновага для малорозчинних електролітів.
4. Рівновага у комплексних сполуках.

Розглянемо дещо детальніше питання про рівноваги та їх зсув у розчинах електролітів.

Візьмемо, наприклад, розчин оцтової кислоти:

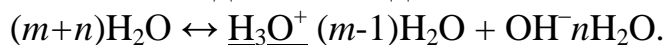


За принципом Ле Шател'є, при додаванні до розчину іонів H^+ (їх джерелом може бути цілком дисоційована сильна кислота, наприклад, $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$), або ацетат-аніонів ($\text{CH}_3\text{COOK} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{K}^+$) рівновага має зсуватися у бік зворотньої реакції молізації; таким чином, додавання сильних електролітів з однойменними іонами має знижувати ступень дисоціації слабого електроліта.

Особливим випадком є такий слабкий електроліт, як вода, оскільки вона відіграє подвійну роль – і як електроліту і як розчинника. Вода (хоч і в дуже незначній мірі) дисоціює на іони за схемою:



(насправді, схема має більш складний вигляд:



Таким чином, вода поводить себе як амфотерний електроліт (водночас як кислота і основа – тільки надто слабкі).

Оскільки $[\text{H}_2\text{O}]$ є сталою величиною ($\alpha \ll 1$), то можна записати:

$$K_e = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

де K_e – іонний добуток води, який складає при 298К (25°C) величину $\approx 1 \cdot 10^{-14}$, яка зростає з підвищенням температури (до 10^{-12} при 100°C).

У відсутності інших речовин $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$; оскільки $K_e = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = c_i^2$, то звідси випливає, що

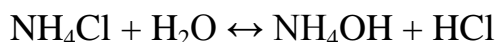
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При додаванні кислот рівновага дисоціації води зсुвається у лівий бік, при додаванні лугів – у правий, але величина іонного добутку при цьому залишається незмінною: у кислому середовищі $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, у лужному – навпаки, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$. Аби не мати справу з такою незначною величиною, було вирішено ввести іншу величину – **водневий** (а також **гідроксильний**) **показник** – рН (рОН): рН = - lg $[\text{H}^+]$ (рОН = - lg $[\text{OH}^-]$). Нескладно довести, що у кислому середовищі рН < 7, рОН > 7; у нейтральному середовищі рН = рОН = 7; у лужному середовищі рН > 7, рОН < 7. Але в усіх випадках сума рН + рОН є сталою і дорівнює 14 (тобто рН + рОН = - lg K_e = р K_e).

Ще одним питанням, що є пов'язаним з електролітичною дисоціацією, є реакція **гідролізу** солей. Гідролізом солей називають **реакції кислотно-основного розкладу солей під хімічною дією води**. Реакції гідролізу є реакції обернені до реакцій нейтралізації, тобто реакцій між кислотами та основами. Реакціям гідролізу не піддаються солі сильних основ і сильних кислот (NaCl, KI, Na₂SO₄, Ca(NO₃)₂ тощо).

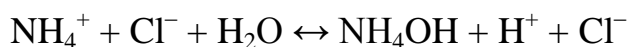
Розглянемо три випадки:

1. **Сіль сильної кислоти і слабкої основи:**

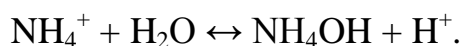


(нагадую, що в рівнянні записується переважаюча форма речовини).

У іонному вигляді:

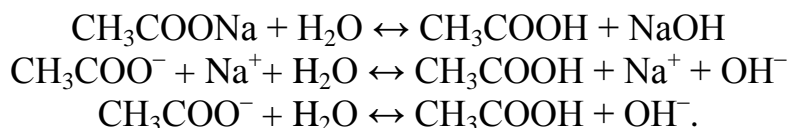


або



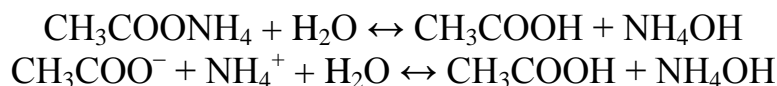
Утворився надлишок іонів H^+ , тобто середовище стало кислотним (рН < 7).

2. Сіль слабкої кислоти і сильної основи:



Таким чином, внаслідок реакції гідролізу середовище стало лужним, тобто $\text{pH} > 7$.

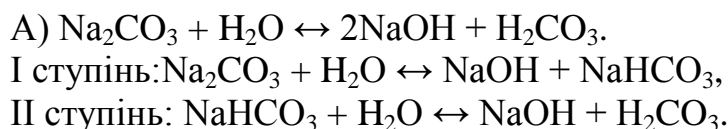
3. Сіль слабкої кислоти і слабкої основи:



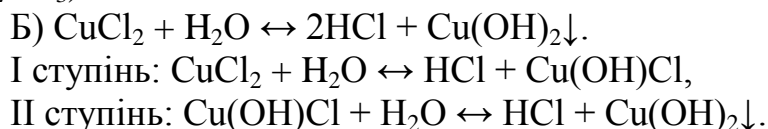
Оскільки значного надлишку ні OH^- , ні H^+ не з'явилось, середовище за своєю природою близьке до нейтрального, тобто $\text{pH} \approx 7$.

У третьому випадку гідроліз є найсильнішим.

Якщо сіль утворена або багатоосновною слабкою кислотою, або багатокислотою слабкою основою, то гідроліз відбувається у декілька ступенів. Наприклад:



На першій ступені гідролізу утворюється кисла сіль (NaHCO_3), а на другій – кислота (H_2CO_3).



Тобто, на перших ступенях утворюються основні солі, а на останньому – основа (осад).

Характеристикою процесу гідролізу є константа гідролізу, яку звичайно записують без урахування величини $[\text{H}_2\text{O}]$, яка є сталою:

$$\begin{aligned}K_{\Gamma}(\text{NH}_4\text{Cl}) &= \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}, \\ K_{\Gamma}(\text{CH}_3\text{COONa}) &= \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}, \\ K_{\Gamma}(\text{CH}_3\text{COONH}_4) &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^]}.\end{aligned}$$

Як нескладно показати, існує взаємозв'язок між константою гідролізу, константою кислотності (основності) і іонним добутком води:

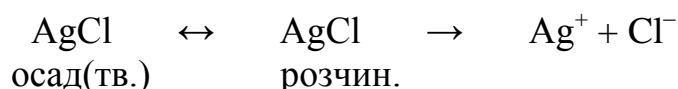
$$K_{\Gamma}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{о}}(\text{NH}_4\text{OH})}; \quad K_{\Gamma}(\text{NH}_3\text{COONa}) = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}}(\text{NH}_3\text{COOH})},$$

тобто чим слабшим є електроліт (кислота чи основа), що утворюється внаслідок реакції гідролізу, тим сильнішим є гідроліз солі.

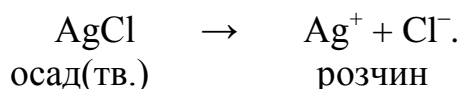
Додавання кислоти (у 1-му випадку) чи основи (у II-му випадку) послаблює гідроліз.

Процес гідролізу є ендотермічним ($\Delta H_r > 0$), і тому, за принципом Ле Шател'є, із підвищенням температури рівновага гідролізу зсувається у правий бік, отже гідроліз при нагріванні розчину солі посилюється і у деяких випадках може привести до її цілковитого розкладу.

У випадку малорозчинних електролітів, наприклад AgCl, осад електроліта знаходиться у рівновазі з розчиненою частиною електроліта, тобто



Оскільки внаслідок слабкої розчинності електроліта його розчин є дуже розведений, то можна вважати, що для нього $\alpha \approx 1$ (незважаючи на те, сильний чи слабкий електроліт). Тому наведену вище схему рівноваги можна записати так:



Оскільки $[\text{AgCl (осад)}]$ є величиною сталою при даній температурі, то вираз для константи рівноваги у цьому випадку має вигляд:

$$K_c \equiv \text{ДР (AgCl)} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-],$$

де ДР – означає добуток розчинності.

У загальному випадку малорозчинного електроліта A_xB_y величина

$$\text{ДР (A}_x\text{B}_y) = [\text{A}^{z_1+}]^x [\text{B}^{z_2-}]^y$$

Наприклад, для Cu(OH)_2 :

$$\text{ДР (Cu(OH)}_2) = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2.$$

Чим більшим є ДР електроліта, тим більшою є його розчинність. Так, для AgCl:

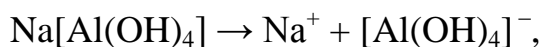
$$c_s = [\text{AgCl (розчин.)}] = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-].$$

Звідси випливає, що

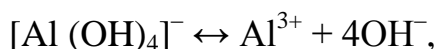
$$c_s (\text{AgCl}) = \sqrt{\text{ДР (AgCl)}} .$$

При додаванні до системи з малорозчинним електролітом добре розчинних електролітів зі спільними іонами (Ag^+ – додаванням AgNO_3 або Cl^- додаванням KCl) рівновага, за принципом Ле Шател'є, зсувається в обох випадках у бік зворотньої реакції, тобто утворення осаду (тобто розчинність малорозчинного електроліта ще далі зменшується). Це явище знаходить практичне застосування – для видалення іонів коштовних або токсичних металів з розчинів після їх використання перед скиданням у водоймища.

Комплексні сполуки можна вважати за такі, що поєднують у собі риси як сильних, так і слабких електролітів. Так при електролітичній дисоціації тетрагідроксоалюміната натрію $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ слід розрізняти дисоціацію на зовнішню сферу і комплекс:



для якої $\alpha = 1$ (тобто за цією ознакою сполука є сильним електролітом), і дисоціацію комплексного іона:



який поводить себе як слабкий електроліт, для якого $\alpha \ll 1$.

Останній процес характеризується константою нестійкості комплексу:

$$K_n = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4}{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-} .$$

Але значно частіше використовують обернену величину – константу утворення комплексу

$$\beta = \frac{1}{K_n} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4} .$$

Видно, що при додаванні лігандів або комплексоутворювача рівновага зсувається у бік зміцнення комплексу, а їх зв'язування (наприклад, за рахунок утворення осаду) призводить до руйнування комплексу. Слід зазначити, що процес дисоціації комплексу, як і у випадку слабких багатоосновних кислот або багатокислотних основ, відбувається *ступенево*, і кожен з ступенів характеризується *ступінчастою константою утворення комплексу*.

РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

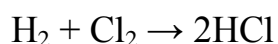
Лекція № 1 Електрохімічна рівновага

1. Окиснювально-відновні процеси.
2. Гальванічні елементи.
3. Електродний потенціал. Рівняння Нернста.

Окиснювально-відновними називають реакції, при яких відбувається перехід електронів від одного до іншого атому із наступною зміною валентного стану елементів. До них відносяться усі реакції заміщення, реакції розкладу або сполучення за участю хоча б однієї простої речовини, а також багато інших реакцій. Реакції такого типу є дуже розповсюдженими як у природі (дихання, фотосинтез, горіння, гниття, корозія металів), так технологічних процесах (металургія, електрохімічні виробництва, хімічний синтез тощо). Назву «окиснювально-відновні» ці реакції отримали ще за часів А.Л. Лавуаз'є, коли окисненням вважали приєднання кисню до речовини, а відновленням – віддачу (відрив) кисню з відтворенням речовини у попередній формі.

З точки зору електронної теорії, процес окиснення – це відрив електронів від атомів речовини, а відновлення – це приєднання електронів. Ці обидва процеси не можуть відбуватися один без іншого.

Наприклад, у реакції:



відбувається відрив електронів від атомів водню (окиснення) і передача їх атомам хлору (відновлення). Речовина, що відбирає електрони, називається **окиснювачем**, а та, що віддає електрони – **відновником**. Отже, відновник окиснюється, а окиснювач, навпаки, відновлюється. Взагалі, у більшості випадків повного відриву та приєднання електронів (окрім реакцій за участю іонів) не відбувається, а має місце лише перерозподіл щільності електронних хмар, як, наприклад, у молекулі HCl – поляризація зв'язків: $\text{H}^{+\delta} - \text{Cl}^{-\delta}$.

Важливим поняттям є ступінь окиснення (CO) – умовне число, яке вказує, який заряд мав би той чи інший атом у речовині за умов граничної поляризації усіх її зв'язків. Для визначення ступеня окиснення у речовині слід пам'ятати декілька правил: 1. CO у простій речовині дорівнює 0; 2. Алгебраїчна сума CO усіх атомів у сполуці теж дорівнює нулю. При цьому слід запам'ятати CO атомів деяких елементів у сполуках: $CO(\text{O}) = -2$; $CO(\text{H}) = +1$; $CO(\text{K}, \text{Na}) = +1$; $CO(\text{Ca}, \text{Mg}) = +2$; $CO(\text{F}) = -1$.

Так, наприклад, для сполуки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ маємо:

$$2(+1) + 2CO(\text{Cr}) + 7(-2) = 0, \quad \text{звідки} \quad CO(\text{Cr}) = +6.$$

Усі речовини за своїми окиснювально-відновними властивостями поділяються на 3 групи:

1. Безумовні відновники.

2. Безумовні окиснювачі.
3. Речовини біфункціональної природи.

До першої групи відносяться усі метали (прості речовини), а також сполуки неметалів у найнижчому (звичайно від'ємному) ступені окиснення ($CO(I) = -1$; $CO(S) = -2$; $CO(N) = -3$ тощо).

До другої групи відносяться фтор і кисень (у формі простих речовин), а також сполуки, у яких елемент виявляє найвищий ступень окиснення: $CO(I) = +7$; $CO(S) = +6$; $CO(N) = +5$; $CO(Mn) = +7$; $CO(Cr) = +6$, що звичайно відповідає номеру групи Періодичної системи, у якій розташований елемент.

До третьої групи відносяться неметали у формі простих речовин (за винятком фтору та кисню), а також сполуки, у яких елемент має проміжний (не найвищий і не найнижчий ступень окиснення), наприклад, $CO(S) = +4$; $CO(N) = +2$ тощо.

Для орієнтування у цих питаннях наведемо таблицю CO тих елементів, що найчастіше зустрічаються у реакціях окиснення-відновлення (у дужках – нестабільні CO):

Елемент	С т у п е н і о к и с н е н н я						
Cl (Br, I)	-1	(+2)	+3	(+4)	+5	(+6)	+7
S	-2	0	(+2)	+4	+6		
N	-3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Cr	0	+2	+3	+6			
Mn	0	+2	(+3)	+4	+6	+7	
Fe	0	+2	+3	(+6)			

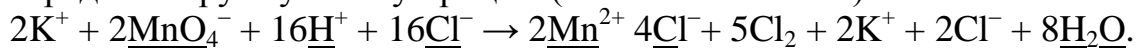
Перебіг окиснювально-відновної реакції залежить від природи окиснювача та відновника, середовища (рН), температури тощо.

Ми в основному будемо розглядати окиснювально-відновні реакції за участю розчинів електролітів. Для таких реакцій важливо навчитися користуватися методом іонно-електронного балансу.

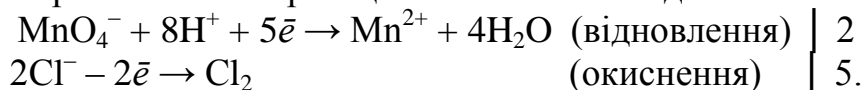
Наприклад, відбувається реакція між типовим окиснювачем ($KMnO_4$) та відновником (HCl), про що можна судити зі значень $CO(Mn) = +7$ та $CO(Cl) = -1$. У кислому середовищі $Mn(VII)$ перетворюється на $Mn(II)$, а $Cl(-I)$ на $Cl(0)$, тобто маємо:



Запишемо рівняння у іонному вигляді та підкреслимо ті частинки, що безпосередньо беруть участь у процесі (тобто змінюються):



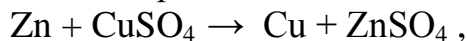
Запишемо рівняння напівреакцій окиснення та відновлення:



За допомогою іонів H^+ і H_2O встановимо баланс атомів, а за допомогою електронів (\bar{e}) – баланс зарядів. Після цього збалансуємо кількість електронів, що бере участь у реакціях відновлення та окиснення (за допомогою коефіцієнтів). Розставимо знайдені коефіцієнти послідовно в рівняння окиснювально-відновної реакції у іонній та молекулярній формах.

В розділі хімії, що іменують електрохімією, теж вивчають окиснювально-відновні реакції, але в особливих умовах їх перебігу. Значний внесок у розвиток електрохімії внесли такі вчені як Л. Гальвані, А. Вольта, М. Фарадей, Б.С. Якобі, М.М. Бекетов та ін.

Проведемо наступний дослід: у розчин CuSO_4 уведемо платівку (або дрiт) з цинку, і ми побачимо, що вона починає вкриватися червоним шаром міді внаслідок окиснювально-відновної реакції:



де Zn – відновник, а CuSO_4 (конкретно – іон Cu^{2+}) є окиснювачем.

Ця реакція іде самодовільно, оскільки для неї виконується основна термодинамічна умова $\Delta G_p < 0$. Але при цьому ніяка робота не виконується, і всі енергетичні зміни зводяться лише до виділення тепла ($Q_p < 0$), оскільки процеси окиснення і відновлення відбуваються в одній точці. Але можливо створити умови, за яких ці обидва процеси є розділеними у просторі, отже, створити умови для передачі спрямованого руху частинок, тобто виконання роботи (згадаємо, що $A'_{\text{макс}} = -\Delta G_p$).

Пристрій, у якому відбувається виконання електричної роботи за рахунок енергетичних змін при окиснювально-відновній реакції, називається **гальванічним (електрохімічним) елементом**.

Він влаштований так: цинкову платівку вводять у розчин солі цинку (наприклад, ZnSO_4), а у розчин солі міді (CuSO_4) – мідну платівку. Посудини з розчинами сполучають за допомогою т.з. електричного ключа – скляної трубки з розчином KCl або NH_4NO_3 , а платівки – дротом, реостатом (R), амперметром (A) та вольтметром (V).

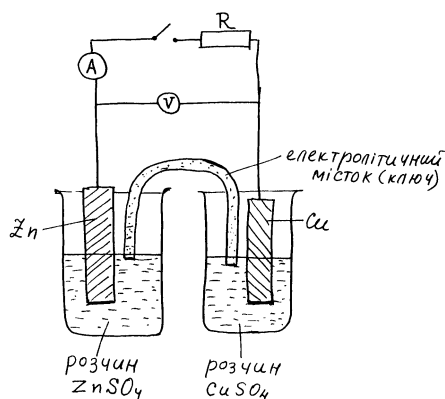
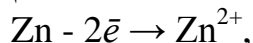
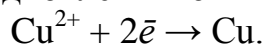


Рис. 19.

Як і у попередньому досліді, цинкова платівка окиснюється:



причому іони Zn^{2+} переходять в розчин, а електрони крізь зовнішній ланцюг здійснюють спрямований рух (тобто виконують роботу), переходячи на мідну платівку, на якій відбувається відновлення іонів міді:



Спрямований рух електронів фіксується як електричний струм (I) амперметром, а електрична напруга (U) – вольтметром. Максимальна робота виконується тоді, коли процес відбувається з нескінченно малою швидкістю, а у випадку електричної роботи – з нескінченно малою силою струму:

$$W'_{\text{макс.}} = \lim_{v \rightarrow 0} W',$$

отже,

$$W_{e,\text{макс}} = \lim_{I \rightarrow 0} W_e.$$

Але за законом Ома, $I = 0$ при $R = \infty$. При цьому

$$U_{\text{макс}} = \lim_{R \rightarrow \infty} U \equiv \varepsilon.$$

Величина ε називається **напругою гальванічного елемента** (раніше застосовувався термін “електрорушійна сила” – ЕРС).

Покажемо взаємозв'язок між ΔG реакції окиснення-відновлення та напругою гальванічного елемента. Відомо, що робота електричного струму $W_e = QU$, де Q – кількість електрики ($Q = I\tau$, точніше $\int_0^\tau I d\tau$). Максимальна електрична робота дорівнює:

$$W_{e,\text{макс}} = Q\varepsilon.$$

Якщо у процесі окиснення-відновлення бере участь 1 моль речовини, то

$$Q = zeN_A,$$

де z – число електронів, що бере участь у елементарному процесі;
 e – заряд електрона.

Добуток $eN_A = F$ – число Фарадея – універсальна стала $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

Оскільки $-\Delta G = W_{e,\text{макс}}$, то маємо: $-\Delta G = zF\varepsilon$, або $\varepsilon = -\frac{\Delta G}{z F}$.

Таким чином, напруга гальванічного елемента є кількісною характеристикою спрямованості електрохімічного процесу. Після підстановки до рівняння Гіббса-Гельмгольца отримуємо:

$$\varepsilon = -\frac{\Delta H}{z F} + T \frac{d\varepsilon}{dT},$$

що дає змогу визначити величину ΔH реакції, а також $\Delta S = z F \frac{d\varepsilon}{dT}$.

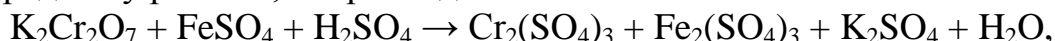
До речі, вимірювання напруги гальванічного елемента дає змогу отримувати термодинамічні параметри з недосяжною для інших методів точністю.

Важливо навчитися записувати схему гальванічних елементів (не у вигляді рисунка). З лівого боку зображають негативно заряджену платівку (електрод), з правого – позитивно заряджений електрод, тобто, таким чином, щоб електрони перетікали з лівого на правий електрод. Межа розділу матеріал електроду – розчин електроліту позначають вертикальною рисою, а межу електроліт (I) – електроліт(II) – подвійною рисою. У розглянутому вище випадку, схема гальванічного елемента (до речі, це елемент Якобі-Даніеля) має вигляд:



Лівий – негативний електрод називається у гальванічному елементі **анодом**, правий позитивний – **катодом**.

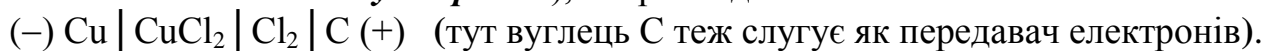
Цей елемент є прикладом хімічного гальванічного елемента. У хімічних елементах природа матеріалу анода і катода є різною (цинк і мідь). Якщо ж джерелом струму є окиснювально-відновна реакція, що відбувається безпосередньо у розчині, наприклад:



то матимемо інший приклад хімічного гальванічного елемента – **окиснювально-відновного**, схема якого має вигляд (платина слугує лише для передачі електронів):

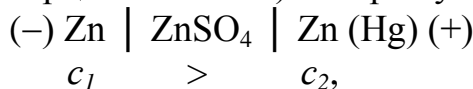


Є гальванічні елементи, що мають спільний розчин електроліту (це т.з. гальванічні **елементи утворення**), наприклад:

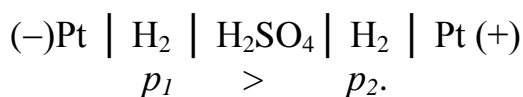


У хімічному гальванічному елементі джерелом електричної роботи є хімічне перетворення електродів.

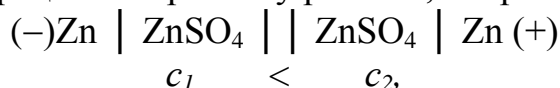
У гальванічних елементах іншого типу – **концентраційних** – хімічна природа і матеріалу електродів (аноду і катода), і розчину електролітів, у які вони занурені, є однаковими. Різняться вони лише концентрацією, і тому зуться **концентраційними** гальванічними елементами. Основним підсумком їх роботи є вирівнювання концентрації – або електродного матеріалу, або електроліту у розчині. В концентраційних елементах **першого роду** відрізняються концентрації (для газових електродів – парціальні тиски) матеріалу електродів, наприклад:



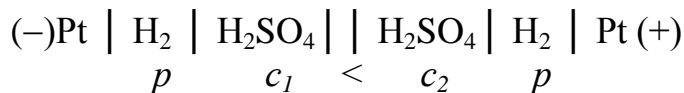
або



У випадку концентраційних гальванічних елементів **другого роду** відрізняються концентрації електроліта у розчині, наприклад:



або



В обох випадках напруга гальванічного елемента визначається співвідношенням концентрацій (або парціальних тисків – для газових електродів):

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{I роду});$$

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{I роду, газовий елемент});$$

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{II роду}).$$

Слід зазначити, що напруга гальванічного елемента (як електрична напруга взагалі) визначається як різниця електродних потенціалів катода і анода:

$$\varepsilon = \varphi_k - \varphi_a.$$

Співвідношення швидкостей прямого процесу (перехід у розчин) та зворотного процесу (перехід у металеву фазу) визначається природою метала і розчинника, температурою та концентрацією. Якщо метал досить активний, а концентрація іонів металу у розчині не є надто великою, переважає прямий процес. У випадку малоактивного металу – зворотний процес. Оскільки платівка металу внаслідок виходу іонів у розчин заряджується негативно (надлишок електронів), то виникає електричне поле, що гальмує вихід іонів у розчин і впливає на хімічну рівновагу на межі електрод – розчин електроліту.

Врешті-решт на цій межі встановлюється електрохімічна рівновага, яка характеризується певним електродним потенціалом φ . Фактично це є різниця електростатичних потенціалів між матеріалом електрода та розчином електроліту, що пов'язано з виникненням на межі розділу **подвійного електричного шару** за схемою:

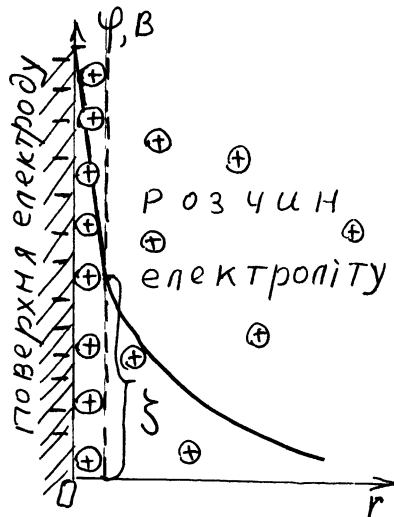


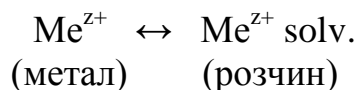
Рис. 20.

У зовнішній частині подвійного електричного шару, що знаходиться з боку розчину електроліту, розрізняють дві частини:

1. **щільний шар** завтовшки з діаметр іона $Me^{z+} solv.$;
2. **дифузний шар** (розмитий).

У щільному шарі потенціал змінюється різко за лінійною залежністю, а у дифузному – повільніше за криволінійною (експоненційною) залежністю.

Зрозуміло, що електродний потенціал формується на межі розділу “матеріал електрода – розчин електроліту”, де й відбувається процес відновлення або окиснення. Прямі дослідження із застосуванням радіоактивних ізотопів довели, що при зануренні металеві платівки у розчин електроліту починається обмін іонами металу, що є у структурі металу (розділ I), і тими, що знаходяться у розчині солі:



(електрони при цьому залишаються на платівці).

В.Ф.Г. Нернст вивів основне рівняння електрохімії – рівняння електродного потенціалу:

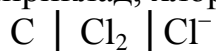
$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \frac{RT}{zF} \ln \prod_i c_i^{v_i}.$$

У випадку металевого електрода:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Me}^{z+}}.$$

де $\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал, величина якого залежить від природи електрода, температури і не залежить від концентрації. Зрозуміло, що $\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 = \varphi$, якщо $c_{\text{Me}^{z+}} = 1$ моль/л (оскільки $\ln 1 = 0$).

У випадку неметалевого, наприклад, хлорного електрода



маємо:

$$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Cl}^-}^2$$

Слід при цьому зазначити, що при цьому беруть чистий метал (або у випадку газового електрода створюють парціальний тиск $p_i = 1$ атм). Металеві (включно з водневим) електроди, а також неметалеві електроди, у яких потенціал визначається лише однією рівновагою, іменують **електродами першого роду**.

Існують також **електроди другого роду**, потенціал яких визначається двома хімічними рівновагами. Здебільшого це металевий електрод (припустимо з Ag, тобто срібла), вкритий шаром малорозчинної сполуки металу (припустимо AgCl) і занурений у розчин електроліту із спільним до цієї солі атомом (наприклад, HCl або KCl).

Схема такого електрода (він називається хлорсрібним) така:



метал ↔ осад ↔ розчин

Оскільки ми маємо по суті металевий електрод, запишемо вираз його електродного потенціалу:

$$\varphi_{x/c} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+}$$

Концентрація іонів Ag^+ визначається добутком розчинності солі AgCl:

$$\text{ДР} (\text{AgCl}) = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-},$$

звідки

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ДР}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}}.$$

Отже

$$\begin{aligned} \varphi_{x/c} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{ДР}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}} = \\ &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \text{ДР} (\text{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-}. \end{aligned}$$

Але ми знаємо, що ДР(AgCl) (як ДР взагалі) не залежить від концентрації іонів, тобто це стала для даної речовини величина, і тому можна вважати:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \text{ДР} (\text{AgCl}) = \varphi_{x/c}^0.$$

Запишемо в остаточному результаті:

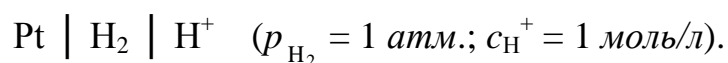
$$\varphi_{x/c} = \varphi_{x/c}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-},$$

тобто потенціал електрода другого роду, як і неметалевий електрод, визначається концентрацією аніонів у розчині. Електроди другого роду легко створюються, мають дуже стабільний потенціал і тому часто застосовуються у електрохімічних (і не тільки) експериментах.

Але прикریсть полягає у тому, що виміряти або якимось іншим шляхом визначити абсолютне значення електродного потенціалу неможливо. Аби вирішити цю проблему, В.Ф.Г. Нернст запропонував вважати за нуль потенціал стандартного водневого електрода (*нульового електрода*).

Нульовий водневий електрод складається з платинової (платинованої) платівки, що обмивається газоподібним воднем під парціальним тиском $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм.}$, зануреної у розчин кислоти з концентрацією іонів водню в 1 моль/л.

Схема його така:



Тоді потенціал будь якого електрода знаходять методом порівняння його з нульовим електродом (тобто не абсолютне, а відносне значення). Для цього складають гальванічний елемент, що містить нульовий та вимірюваний електрод і вимірюють напругу гальванічного елементу:

$$\varepsilon = \varphi_{\kappa} - \varphi_{\alpha}.$$

Якщо вимірюваний електрод є катодом, а нульовий – анодом, то

$$\varepsilon = \varphi_{\kappa} = \varphi_i,$$

оскільки $\varphi_{\alpha} = 0$. У оберненому варіанті, коли нульовий електрод є катодом $\varepsilon = -\varphi_{\alpha}$, оскільки $\varphi_{\kappa} = 0$, або $\varphi_i = -\varepsilon$.

Таким чином нашому співвітчизнику М.М. Бекетову вдалося визначити електродних потенціалів, у тому числі майже для усіх металів. Ряд стандартних електродних потенціалів металів він назвав *рядом напруг металів*. Найбільш від'ємні значення φ^0 мають лужні та лужноземельні (найактивніші) метали ($\varphi_{\text{Cs}^+/\text{Cs}}^0 = -3,1 \text{ В}$), а найбільш додатні – найбагородніші метали (платина, золото, $\varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = +1,7 \text{ В}$). Таким чином, ряд напруг визначає окиснювально-відновні властивості речовин у водних розчинах: чим меншим є φ^0 , тим сильнішими є відновні властивості, чим більшим є φ^0 , тим сильнішими є окиснювальні властивості (і меншими – відновні).

Лекція №2 Електроліз

1. Види електролізу.
2. Закони електролізу.
3. Явища електродної поляризації.

Раніше розглядалися електрохімічні процеси, у яких хімічна енергія перетворювалася у електричну. Ці процеси, як ми вже знаємо, відбуваються самодовільно, і $\Delta G < 0$. Якщо система (електрохімічна) не є ізольованою, логічно припустити, що у ній можуть відбуватися і зворотні процеси – несамодовільні, тобто такі, коли під дією електричного струму від зовнішнього джерела електричної енергії відбуватимуться хімічні процеси.

Електроліз – це сукупність хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу електрод-електроліт (розтоп чи розчин) під дією постійного електричного струму від зовнішнього джерела електричної енергії.

Оскільки цей процес є вимушеним (несамодовільним), для нього виконується нерівність $\Delta G > 0$, тобто він супроводжується виконанням роботи проти внутрішніх сил системи.

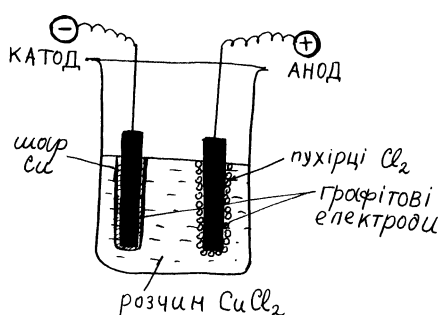
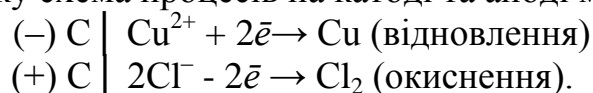


Рис. 21.

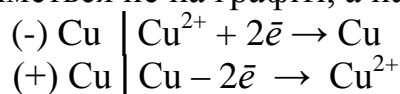
Розглянемо наступний дослід. У розчин CuCl_2 зануримо два електроди з хімічно інертного матеріалу (графіт, платина), і до одного з них приєднаємо негативний полюс зовнішнього джерела (він називається цього разу катодом), а до другого – позитивний (анод). Почнеться спрямований рух електронів та іонів (нагадаю, що CuCl_2 дисоціює за схемою $\text{CuCl}_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$): іони Cu^{2+} рухаються до катода (-), а іони Cl^- – до анода (+). У той же час катод є постачальником електронів, і на ньому

завжди відбуваються процеси відновлення, а анод є поглиначем електронів, і на ньому відбуваються процеси окиснення.

У даному випадку схема процесів на катоді та аноді матиме вигляд:



Дещо іншим чином відбуватимуться процеси, якщо замість інертних узяти електроди з активного (по відношенню до даного електроліта) матеріалу, у даному випадку – з міді. При цьому катодний процес не зміниться, тільки у цьому випадку мідь виділятиметься не на графіті, а на міді:



Але суттєво зміниться анодний процес, а саме, замість виділення хлору відбуватиметься розчинення (електрохімічне) матеріалу електроду – міді. Таким чином, слід розрізняти процеси електролізу з **інертним** та **активним** анодом.

Кінцевим підсумком електролізу з інертними електродами є повний електрохімічний розклад електроліта, а у випадку з активними електродами – перенос матеріалу з аноду на катод. Зрозуміло, що і енергетичні витрати на проведення обох процесів мають суттєво відрізнятись одне від іншого.

При електролізі розчину або розтопу суміші електролітів (а вода між іншим, теж є електроліт і може брати участь у електролізі) слід враховувати співвідношення потенціалів, при яких відбувається процес: на катоді у першу чергу розряджається катіон металу, електродний потенціал якого є найбільшим; на аноді, навпаки, розряджається аніон неметалу (або розчиняється метал), електродний потенціал якого є найменшим, **тобто, різниця потенціалів аноду і катоду має бути найменшою:**

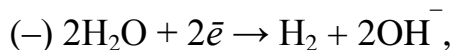
$$\Delta \varphi = \varphi_a - \varphi_k = \Delta \varphi_{\min}$$

Оскільки основний внесок у величину φ вносить φ^0 (це не стосується розряду молекул H_2O), то для оцінки черговості розряду можна, у першому наближенні, скористатися рядом стандартних електродних потенціалів (рядом напруг). У випадках, коли при електролізі виділяються H_2 або O_2 , слід враховувати значне відхилення φ від φ^0 ($\text{pH} = 7$), а також **перенапругу** водню та кисню (про це трохи далі).

В результаті аналізу усіх цих факторів вимальовується наступна схема процесів електролізу водних розчинів електролітів (солей зокрема).

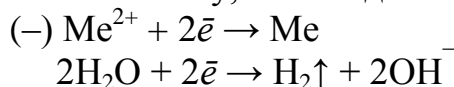
а) Катодні процеси

У випадку розчинів солей досить малоактивних металів від Au ($\varphi^0_{\text{Au}^+/\text{Au}} = +1,7 \text{ B}$) до Cd ($\varphi^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,4 \text{ B}$) на катоді виділяється тільки метал. У випадку розчинів солей активних металів Ti (-1,63 B) ÷ Cs (-3,08 B) метал на катоді не виділяється зовсім, а замість нього розряджаються молекули води і виділяється водень:



а прикатодний простір стає дещо лужнішим ($\text{pH} > 7$).

I, нарешті, у випадку розчинів солей металів середньої активності (від Fe (-0,44 B) до Mn (-1,18 B)), спостерігається спільний розряд іонів металу і молекул води з виділенням як металу, так і водню:

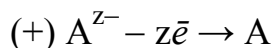


Співвідношення між ними залежить від багатьох факторів (концентрації розчину, pH, щільності струму, природи електрода і металу, температури тощо).

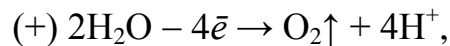
б) Анодні процеси

Взагалі є складнішими для інтерпретації внаслідок того, що основними продуктами електролізу є газоподібні або інші молекулярні речовини, що утруднює встановлення електрохімічної рівноваги. Тим не менш деякі правила розряду встановлені.

У випадку кислот або солей, що не містять кисню (тобто HCl, HBr, HI, H_2S , але не H_2F_2 !) на аноді відбувається розряд самого аніону і виділення неметалу:

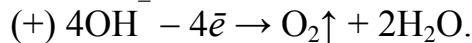
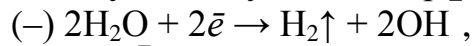


Але у випадку кисневмісних кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2CO_3) і H_2F_2 , а також їх солей на аноді відбувається окиснення води і виділення кисню:

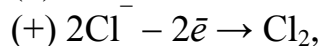
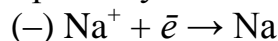


в результаті чого анодний простір підкислюється ($\text{pH} < 7$); такий же процес має місце у дуже розведених розчинах деяких безкисневих кислот та їх солей (HCl , NaCl).

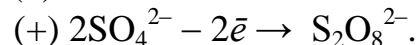
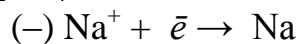
При електролізі розчинів лугів відбуваються процеси:



Процеси електролізу розтопів електролітів (солей і лугів) є дещо простішими у порівнянні з електролізом їх розчинів, оскільки є відсутньою вода. Наприклад, електроліз розтопу NaCl :



або електроліз розчину Na_2SO_4 :



Кількісні закони електролізу були встановлені М. Фарадеєм.

I закон: *маса речовини, що виділилася (або перетворилася) при електролізі, є прямо пропорційною кількості електрики:*

$$m_i = k_i Q,$$

де k_i – електрохімічний еквівалент, що залежить від природи розчину.

II закон: *рівні кількості електрики перетворюють такі маси речовин, що відносяться між собою, як молярні маси їх еквівалентів:*

$$m_1 : m_2 = M_{ек,1} : M_{ек,2},$$

де $M_{ек}$ – визначається як M/z (z - число електронів у електрохімічному процесі) або

$$\frac{m_1}{M_{ек,1}} = \frac{m_2}{M_{ек,2}},$$

що означає

$$n_{ек,1} = n_{ек,2}.$$

Іншими словами: *рівні кількості електрики перетворюють рівні кількості речовини еквівалентів.*

Виведемо загальний, або об'єднаний закон Фарадея.

Запишемо

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1 Q_1}{k_2 Q_2},$$

якщо $Q_1 = Q_2$, то

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1}{k_2},$$

але в свою чергу

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{ек,1}}{M_{ек,2}},$$

а значить,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{M_{ек,1}}{M_{ек,2}},$$

тобто

$$\frac{M_{ек,1}}{k_1} = \frac{M_{ек,2}}{k_2} = \dots = \frac{M_{ек,i}}{k_i} = const = F$$

F – це стала Фарадея, що ми вже розглядали.

Звідси:

$$k_i = \frac{M_{ек,i}}{F}.$$

Наприкінці маємо:

$$m_i = \frac{M_{ек,i}}{F} \cdot Q = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q.$$

Для розчинів або розтопів електролітів закони Фарадея мають абсолютний характер. Але в деяких випадках маса виділеної речовини видається меншою, ніж розраховано за законами Фарадея. Це пояснюється уявними порушеннями, основні причини яких є:

а) окрім основного процесу, наприклад, виділення металу, іде побічний процес, наприклад, виділення водню. Якщо урахувати і побічні продукти, крім основного, то ці порушення будуть усунені;

б) перебіг вторинних хімічних процесів після електролізу, що "з'їдають" продукти електролізу. Наприклад, електроліз розчину NaCl проводять для отримання основних продуктів – лугу NaOH, хлору, а також водню. Схема електрохімічних процесів:

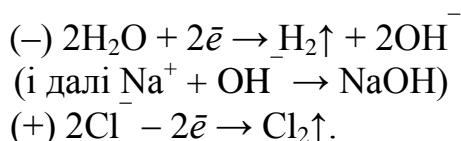
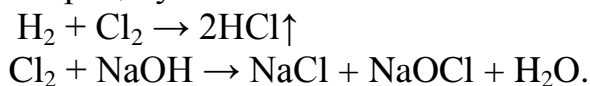


Схема вторинного хімічного процесу:



Тому у хімічних виробництвах вводиться поняття виходу за струмом

$$\eta_I = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}},$$

де $m_{\text{теор}}$ – маса речовини, що розрахована за законами Фарадея.

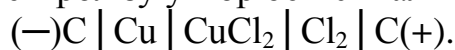
Зрозуміло, що:

$$m_{\text{практ.}} \leq m_{\text{теор.}}, \quad \text{і тому } \eta \leq 1.$$

При електролізі крізь межу розділу електрод-електроліт проходить струм певної сили (тобто $I \neq 0$), і тому потенціали електродів відхиляються від

рівноважних значень. Це явище носить назву *електродна поляризація*. Вона має дві різновиди: *хімічна* і *концентраційна*.

Хімічна поляризація електродів відбувається внаслідок зміни хімічної природи електродів (утворення плівок сполук, нових речовин тощо) і найчастіше має місце при електролізі з інертними електродами. Наприклад, у розглянутому на самому початку прикладі електролізу розчину CuCl_2 з графітовими електродами змінюється їх природа: графітовий катод вкривається шаром міді, тобто фактично перетворюється на мідний, а анод перетворюється на хлорний. Таким чином, у процесі електролізу утворюється гальванічний елемент:



Його напруга приблизно дорівнює різниці стандартних електродних потенціалів

$$U_e \approx \varphi^{\circ}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

і спрямована проти напруги зовнішнього джерела струму. Ця напруга називається *напругою розкладу* електроліту. Струм кінцевого значення починає проходити крізь систему лише за умови, коли напруга зовнішнього джерела перевищить $U_{\text{розкл}}$. Тому залежність сили струму від напруги має дещо інший вигляд, ніж за законом Ома для електронних провідників (металів):

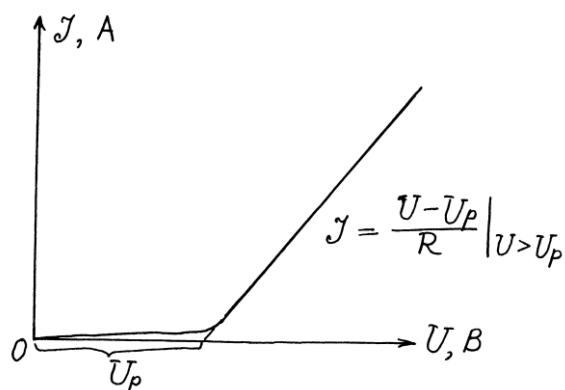


Рис. 22.

При $U < U_{\text{розкл}}$ сила струму є незначною, а залежність її від напруги – криволінійною (струм на початковій ділянці називається *залишковим*, він обумовлений розрядом домішок). $U_{\text{розкл}}$ визначають екстраполяцією лінійної ділянки залежності на вісь напруг. В усякому разі катодна поляризація призводить до зсуву електродного потенціалу у бік більш від’ємних значень, а анодна – у бік більш додатних значень:

$$\varphi_k = \varphi_{k,p} - \Delta\varphi_k$$

$$\varphi_a = \varphi_{a,p} + \Delta\varphi_a,$$

де $\Delta\varphi_k$, $\Delta\varphi_a$ – катодна і анодна поляризація; $\varphi_{k,p}$, $\varphi_{a,p}$ – рівноважні потенціали катода і анода.

Дещо менші значення *концентраційної* поляризації, яка в основному має місце при електролізі з активними електродами і яка пов’язана зі зміною концентрації іонів, що розряджаються у приелектродному просторі порівняно з їх концентрацією у об’ємі розчину електроліта.

Оскільки $c_k < c$, а $c_a > c$, то з рівняння Нернста:

$$\varphi_{Me/Me^{2+}} = \varphi_{Me/Me^{2+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{Me^{2+}}$$

впливає, що $\varphi_k < \varphi_{k,p}$, $\varphi_a > \varphi_{a,p}$.

Особливо велике значення, як ми вже зазначали, при електролізі водних розчинів має електродна поляризація при виділенні водню та кисню (цей випадок поляризації називають **електродною перенапругою**)

Справа у тому, що процес електролітичного виділення H_2 або O_2 є багатостадійним:

- а) дифузія H^+ , H_2O або OH^- до електрода;
- б) розрядження іону або молекули, тобто приєднання або віддача електрона на електроді з утворенням атомів H або O ;
- в) рекомбінація атомів із утворенням молекул:
 $O + O \rightarrow O_2$ або $H + H \rightarrow H_2$;
- г) видалення водню або кисню з поверхні електрода.

Кожна з цих стадій відбувається досить повільно, що призводить до значної поляризації електрода.

Перенапруга залежить сильно від природи матеріалу електрода: так, для перенапруги виділення водню найвищі значення (у випадку Hg або Pb) сягають 2 В . У випадку водневої перенапруги для не досить малих значень щільності струму (j_k) справедливе рівняння Тафеля:

$$\Delta\varphi_k \equiv \eta_{H_2} = a + b \ln j_k,$$

де a, b – сталі, що залежать від природи матеріалу (a) та температури (b).

При отриманні водню методом електролізу перенапруга є шкідливою, оскільки призводить до перевитрат електроенергії. Навпаки, завдячуючи водневій перенапрузі стає можливим отримання методом електролізу водних розчинів солей багатьох достатньо активних металів (до Mn включно).

Отже, ми підійшли до питання практичного застосування процесів електролізу. Серед них треба вказати такі як: **електроекстракція** (виділення металів шляхом електролізу); **гальваностегія** – нанесення металевих покриттів; **гальванопластика** – отримання виробів методом електролізу; **електрорафінування** – очищення металів від домішок, тощо.

Розглянемо дещо детальніше останній метод. Найчастіше таким методом отримують чисту мідь. Схема посудини для електрорафінування має вигляд:

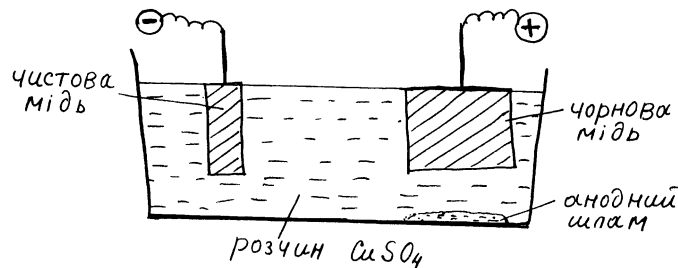
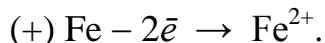


Рис. 23.

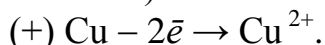
Таким чином, при електрорафінуванні застосовують варіант електролізу з активними електродами, причому, чистова мідь відіграє роль катода, а чорнова мідь – анода.

У чорновій міді містяться як електронегативні (тобто з більш від'ємним, меншим, ніж у міді, потенціалом) домішки: Cd, Sn, Fe тощо, так і електропозитивні (тобто з більшим, ніж у міді потенціалом) домішки: (Hg, Ag, Au, Pt).

Розглянемо спочатку анодний процес. На аноді у першу чергу розчиняються електронегативні домішки (за правилом розряду на аноді), наприклад:

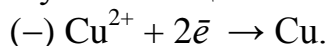


Лише після закінчення розчинення цих домішок починає анодно розчинятися мідь (базовий метал):



Електропозитивні домішки мають анодно розчинятися лише після цілковитого розчинення міді. Але цей процес уже не відбувається у зв'язку зі зникненням основи, і ці домішки випадають у осад, утворюючи т.з. "анодний шлам" (в основному, це Ag і Au, тому його вартість цілком компенсує вартість усього процесу електрографіювання).

У розчині присутні іони міді, а також іони електронегативних домішок (іони Fe^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} тощо). За правилом розряду, на катоді у першу чергу розряджаються іони металу з найвищим електродним потенціалом, тобто:



Іони електронегативних домішок мають розряджатися лише після цілковитого розряду усіх іонів Cu^{2+} , що є у розчині, що є недосяжним. Тому на катоді отримуємо чисту мідь. У міру необхідності (коли накопичиться у розчині надто багато домішок) електроліт замінюють на чистий.

Лекція № 3

Електрохімічна корозія металів

1. Суть та види електрохімічної корозії;
2. Методи захисту від електрохімічної корозії.

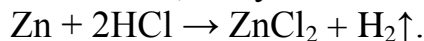
Корозією називають руйнування матеріалу під хімічною дією зовнішнього середовища. Назва процесу походить від латинського слова "*corrodar*", що значить "*гризти*". Слід відрізнити корозію від ерозії, яка означає руйнування матеріалу під механічною дією зовнішніх факторів. Ми будемо розглядати окремий випадок корозії – корозію металів. Якщо корозія металу відбувається без участі розчину електроліта, то вона є **хімічною**, а за участю розчинів електролітів – **електрохімічною**.

В залежності від типу корозійних пошкоджень розрізняють наступні варіанти корозії: рівномірна, місцева (плямами, точкова, пітинг), міжкристалітна, селективна тощо. Вони є небезпечними у різній мірі, але у будь-якому разі завдають значної шкоди народному господарству. В усьому світі внаслідок корозії втрачається до 20 % усієї річної виплавки чорних металів.

Розглянемо детальніше механізм електрохімічної корозії. Досить давно було помічено, що дуже чисті метали (зокрема залізо) практично не піддаються

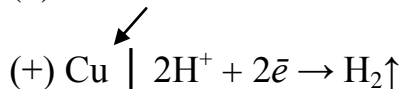
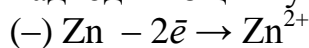
корозії. Так, з давніх часів стоїть у Індії в одному з храмів залізний стовп, і на ньому немає жодної плями іржі. Справа у тім, що він виготовлений з надчистого заліза (очевидно, метеоритного походження). Це можна підтвердити дослідом.

Так, усі ви знаєте, що шматочок цинку, занурений у розчин HCl, одразу ж починає виділяти бульбашки водню внаслідок розчинення (нагадаю, що $\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$, тобто менший за 0, тому витісняє водень з розчину кислоти):



Але якщо взяти дуже чистий метал, то з ним нічого не відбуватиметься. Дійсно, у перший момент реакція розпочинається, але потім припиняється через утворення на поверхні цинку подвійного електричного шару (див. матеріал позаминулої лекції), який перешкоджає іонам H^+ діставатися поверхні цинку (деяку роль відіграють також пухирці водню, що вкривають, блокують поверхню металу).

Якщо ж торкнутися шматочка цинку мідною паличкою, почнеться помітне (навіть бурхливе) виділення пухирців водню – але на паличці. У чому ж справа? Цей дослід як раз демонструє наочно суть електрохімічної корозії металу. При торканні міді до цинку утворюється своєрідний гальванічний (короткозамкнений!) елемент, у якому цинк відіграє роль анода, а мідь – катода ($\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$); на аноді відбувається окиснення цинку, а на міді – за рахунок електронів, що надходять з цинку – відновлення іонів водню:



Мідь при цьому відіграє роль передавача електронів, а сама безпосередньо не бере участь у відновленні.

Таким чином, **електрохімічна корозія** – це руйнування металу у розчині електроліта з виникненням працюючого гальванічного елемента.

Отже, для перебігу електрохімічної корозії необхідними умовами є:

а) наявність металу, що кородує (тобто з досить низьким електродним потенціалом, у розглянутому випадку – Zn);

б) контакт активного металу з малоактивним (останнім у нашому випадку є Cu);

в) наявність розчину електроліта (HCl), у який занурена пара контактуючих металів – т.з. гальванопара;

г) наявність частинок (іонів, молекул), що відновлюються при корозії (цей процес зветься **деполяризацією**, а сама речовина – **деполяризатором**, або **корозійним агентом**);

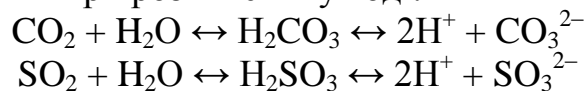
У природних умовах електрохімічної корозії піддаються корпуси суден, сталеві стовпи, башти, водопровідна система, гідротурбіни тощо.

Звідки ж виникають умови для корозії ?

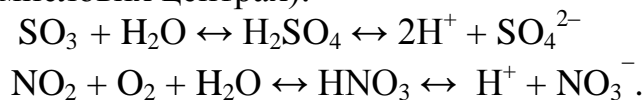
По-перше, більшість конструкційних матеріалів виготовляють на основі досить активних металів: алюмінію ($\varphi^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 \text{ В}$), мангану ($\varphi^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,5 \text{ В}$), хрому ($\varphi^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,71 \text{ В}$) і звичайно, головного конструкційного металу сучасності – заліза ($\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$).

Звичайно вони містять досить велику кількість домішок, у тому числі малоактивних металів (мідь, олово, вуглець, силіцій). Це створює сприятливі умови для виникнення мікроскопічних гальванічних елементів (гальванопар $Me_1 - Me_2$).

Далі, на поверхні будь-якої конструкції, навіть не зануреної у вологий ґрунт або воду, при достатній вологості ($> 65\%$) повітря виникає тонка плівка води (внаслідок капілярної, або поверхневої конденсації). У ній розчиняються (або вже присутні) різні речовини, які або вже є електролітами ($NaCl$, $CaCl_2$ та інші солі), або утворюють їх при розчиненні у воді:



і навіть (особливо, у промислових центрах):



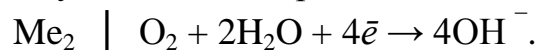
У воді також розчиняються O_2 , N_2 з повітря.

Таким чином складаються всі умови для електрохімічної корозії металу. В залежності від того, який корозійний агент відіграє основну роль, розрізняють два варіанти:

а) корозія з **водневою** (деполяризатором є іони H^+) **деполяризацією** (цей варіант ми вже розглядали);

б) корозія з **кисневою деполяризацією** (деполяризатором є молекулярний O_2).

У останньому випадку схема деполяризації на катоді виглядає так:



Іноді складаються умови, коли обидва деполяризатори беруть участь у корозії, і тоді схема деполяризації має вигляд:



(випадок електрохімічної корозії зі **змішаною деполяризацією**).

Виникає питання: яких з двох різновидів корозії є небезпечнішим?

Для цього треба з'ясувати, які термодинамічні умови є необхідними для перебігу корозії. Основним термодинамічним критерієм є $\Delta G < 0$, або у випадку електрохімічної системи $\varepsilon = \varphi_k - \varphi_a > 0$, тобто $\varphi_k > \varphi_a$.

Оскільки кородує метал аноду, а на катоді відбувається деполяризація, то звідси випливає, що потенціал кородуючого металу (у грубому наближенні, $\varphi_{Me^{z+}/Me}^0$) має бути меншим за потенціал процесу деполяризації ($\varphi_{депол.}$).

Якщо, у першому наближенні, вважати, що процес відбувається близько до рівноважного стану, то маємо у випадку водневої деполяризації:

$$\varphi_{2H^+/H_2} \approx \varphi_{2H^+/H_2} + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+},$$

і у нейтральному або у не дуже кислому середовищі ($pH \leq 7$) $\varphi_{2H^+/H_2} \geq -0,41 \text{ В}$.

Таким чином, корозії з водневою деполяризацією мають піддаватися метали з $\varphi_{Me^{z+}/Me}^0 \leq -0,41 \text{ В}$. Це метали, що у ряді напруг стоять лівіше за Cd (починаючи з заліза). У більш кислому середовищі можливою стає корозія і менш активних металів (аж до олова і свинцю включно).

У випадку корозії з кисневою поляризацією маємо дещо інший вираз:

$$\varphi_{\kappa} = \varphi_{O_2, H_2O/OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{c_{OH^-}^4} = \varphi_{O_2, H_2O/OH^-}^0 + \frac{2,3RT}{F} pH + \frac{2,3RT}{4F} \lg p_{O_2}$$

Якщо середовище є близьким до нейтрального ($pH = pOH = 7$), то $\varphi_{\kappa} \approx +0,8 \text{ В}$; таким чином, корозії мають підлягати усі метали з

$$\varphi_{Me^{2+}/Me}^0 < 0,8 \text{ В},$$

а це майже усі метали із сріблом включно ($\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = +0,79 \text{ В}$).

Тільки декілька металів: Hg, платинові метали, Au є стійкими до корозії за звичайних умов. Саме тому у найстаріших археологічних знахідках зустрічаються (з поміж металевих виробів) лише золоті вироби і прикраси (зрідка срібні, дуже рідко мідні або бронзові).

Є ще один аспект цього явища. Корозія відбувається не в розімкнутому гальванічному елементі, а навпаки – короткозамкненого, тобто з певною швидкістю. Вона описується рівнянням:

$$v = k \frac{\varphi_{депол} - \varphi_{Me^{2+}/Me}^0}{\Delta\varphi_{\kappa} + \Delta\varphi_{\alpha} + aR},$$

де $\Delta\varphi_{\kappa}$, $\Delta\varphi_{\alpha}$ – величини електродної поляризації;

R – опір контакту двох металів;

k – деяка константа.

З цього виходить, що швидкість корозії є тим більшою, чим більшою є різниця потенціалів процесу деполяризації та металу, що кородує. Тому для одного й того ж металу (наприклад, заліза) корозія з кисневою деполяризацією відбувається значно швидше, ніж з водневою.

Таким чином, можна зробити загальний підсумок: корозія з кисневою деполяризацією є значно небезпечнішою, ніж з водневою.

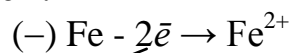
Виникає резонне питання: чому метали (судячи з величин їх φ^0) більш активні, ніж залізо (Zn, Al, Cr, Mn), кородують не так сильно, як Fe?

Це відбувається тому, що поверхня цих металів вкрита тонкою, але міцною і еластичною, щільною плівкою оксиду, що перешкоджає корозії. Залізо, на жаль, такого "самозахисту" від корозії не має.

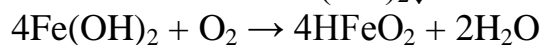
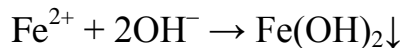
Розглянемо детальніше процес корозії заліза (а точніше, сталі, оскільки чистого заліза чорна металургія не виготовляє).

Сталь – це стоп (гетерогенна система) заліза і дрібних кристалів графіту (модифікація вуглецю). У цій гальванопарі Fe відіграє роль анода, а графіт –

катода. Найчастіше залізо піддається корозії з кисневою деполіаризацією, схему якої можна подати наступним чином:



Вторинні реакції:



В кінцевому підсумку утворюється HFeO_2 (залізна кислота), що є основним компонентом іржі – пухкої речовини рудого кольору, що аж ніяк не захищає заліза.

Таким чином, для виробів та конструкцій зі сталі (звичайної вуглецевої) необхідний захист від електрохімічної корозії. Розрізняють три основні групи методів захисту.

1. Ізолювання поверхні металу (метод покриттів).
2. Обробка корозійного середовища.
3. Електрохімічні методи.

Розглянемо дещо детальніше кожну з груп методів.

1. Метод покриттів

Зрозуміло, що ізолюючи метал від корозійного впливу зовнішнього середовища, шляхом змащення або нанесення покриття, запобігають на певний час процесу корозії.

Усі покриття поділяють на **органічні**, **неорганічні** та **металеві**.

Органічні покриття – це змащення на період консервації, а також експлуатації внутрішніх деталей; лаки, фарби, полімерні покриття – всі вони базуються на утворенні на поверхні металу тонкої, але щільної та еластичної плівки. Але вони не мають значної механічної міцності і згодом руйнуються.

Неорганічні покриття є більш міцними і стійкими, ніж органічні. Прикладом нанесення неорганічних покриттів є “воронування” сталей – нанесення на поверхню сталі міцної захисної оксидної плівки (Fe_3O_4) чорного кольору, звідки і назва процесу; відбувається шляхом витримки сталевого виробу у розтопленому окиснювальному середовищі ($\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$). У випадку виробів з алюмінію поверхню обробляють методом електрохімічного окиснення (“анодування”). Іншим прикладом є **фосфатування**, що полягає у нанесенні на поверхню металу захисного покриття з малорозчинного та стійкого фосфату (FePO_4).

Металеві покриття в деякій мірі відносяться не тільки до першої, але й до третьої групи методів захисту від корозії. Для нанесення покриттів використовують як малоактивні (благородні) метали, такі як Au, Pt та інші (для найвідповідальніших деталей, годинників тощо), так і активні метали, що здатні до “самозахисту” за рахунок оксидної плівки на поверхні (Al, Zn, Sn, Cr, Ni). Способи нанесення покриттів поділяють на високотемпературні (**лудіння** – покриття оловом та **цинкування** заліза шляхом занурення у розтоп, **напилення** у вакуумі, **плактурування** – спільне прокатування) та електрохімічні (гальванічні),

що виконують методом електролізу (який розглядатимемо далі). За електрохімічною ознакою, незалежно від способу нанесення, всі металеві покриття поділяють на **анодні** (або **безпечні**) та **катодні** (або **небезпечні**).

Анодні покриття роблять з металу, більш активного, ніж залізо (Al, Zn, Mn), а катодні – з менш активного метала, ніж залізо (Cd, Sn, Au, Pt тощо). Розглянемо різницю у поведінці цих типів металевих покриттів на прикладі Zn (анодне) та Sn (катодне) покриттів (до речі, залізо з відповідними покриттями зветься **оцинковане** та **лудоване**).

Непошкоджені покриття поведуться однаково. Але при пошкодженні вони починають відігравати різні електрохімічні ролі:

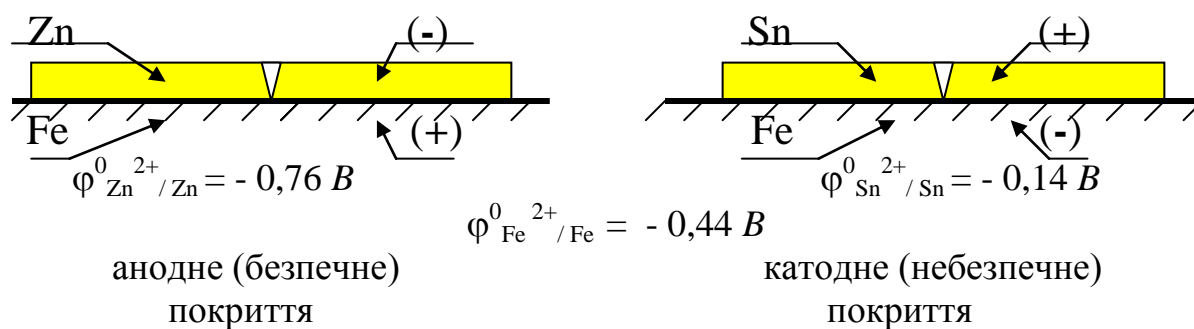


Рис. 24.

Якщо волога з домішками потрапляє у місце пошкодження, то в обох випадках утворюється діючий гальванічний елемент. Різниця полягає у тому, що у першому випадку покриття (Zn) відіграє роль аноду, а у другому – катоду; зрозуміло, що анодне покриття кородує, а на залізі відбувається процес деполаризації, і воно залишається майже не ушкодженим. Тому такі покриття надійно ("до останнього подиху") захищають сталевий виріб і зветься **безпечними**. Обернена картина спостерігається у випадку покриття оловом: покриття стає катодом, а сталевий виріб – анодом, за рахунок чого різко посилюється його корозія. За таку "підступну" роль катодне покриття отримало назву **небезпечне**.

2. Обробка корозійного середовища

Обробка корозійного середовища є доцільною для замкнених середовищ (котли, системи нагріву тощо). Тут в основному застосовують два варіанти:

- **Деаерація**, тобто видалення повітря (у якому міститься небезпечний корозійний агент – кисень), розчиненого у воді.

Це досягають попереднім кип'ятінням, барботуванням азоту, застосуванням стружок з активних металів (магній, титан).

- **Інгібування**, тобто додавання до технічної води речовин, що пасивують поверхню металу і різко уповільнюють процес корозії.

Інгібітори бувають **органічні** (це здебільшого **аміносполуки**) та **неорганічні** (фосфати, хромати, нітрати). Органічні інгібітори діють завдяки адсорбції молекул на активних ділянках поверхні металу та їх блокування, а неорганічні створюють захисні поверхневі плівки.

3. Електрохімічні методи

Електрохімічні методи базуються на принципі дії анодних покриттів. Є два основні варіанти:

- **Протекторний захист.** До конструкції приєднують платівки з активнішого, ніж залізо, металу (Zn, Mn, Mg та їх стопи) – протектори; утворюються гальванопари, у яких протектор відіграє роль анода і, гинучи сам (кородуючи), він захищає виріб зі сталі.
- **Катодний захист** (див. рис. 25). Від зовнішнього джерела струму на заземлену конструкцію подають негативний потенціал, а позитивний полюс заземлюють. При цьому робота мікрогальванопар у конструкції придушується. Для цього потрібні невеликі витрати електроенергії, а вигрaш дуже значний.

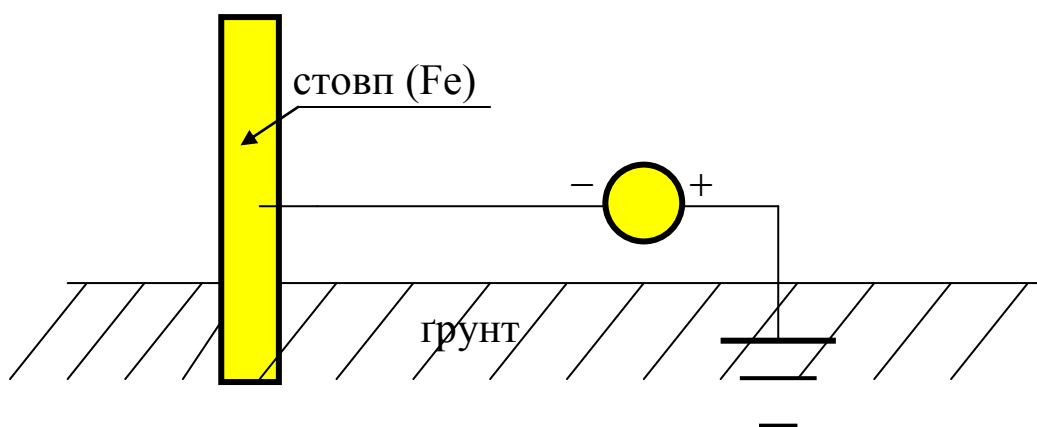


Рис. 25.

Всі ці методи дозволяють уповільнювати, але не цілком усунути корозію, і тому проблема корозії залишається актуальною як для технологів, так і для екологів.

РОЗДІЛ 5 КОЛОЇДНА ХІМІЯ (ГЕТЕРОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ)

Лекція № 1

Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості

1. Основні види гетеро дисперсних систем. їх особливості.
2. Молекулярно-кінетичні властивості.
3. Оптичні властивості.

Колоїдна хімія вивчає фізико-хімічні властивості гетерогенних високодисперсних систем, а також високомолекулярних сполук.

Як ви пам'ятаєте, в гетерогенних системах є поверхні (межі) розділу. *Гетеродисперсною* називається гетерогенна система, в якій одна речовина (дисперсна фаза) більш-менш рівномірно розподілена у безперервній масі другої речовини (дисперсійне середовище). Так, якщо розвішати глину у воді, то отримаємо гетеродисперсну систему, в якій частинки глини відіграють роль дисперсної фази, а вода – дисперсійного середовища.

В залежності від агрегатного стану речовини дисперсної фази і дисперсійного середовища розрізняють гетеродисперсні системи типу (перше позначають дисперсну фазу, а після – дисперсійне середовище): т – р, р – р, г – р, т – т, р – т, г – т, т – г, р – г. Прикладами таких систем є, відповідно, суспензії, емульсії, газовані води, мінерали та стопи металів, опал, пемза, дим, туман.

Найважливішими параметрами гетеро дисперсних систем є ступінь дисперсності D що є величиною, оберненою до середнього розміру частинок дисперсної фази:

$$D = \frac{1}{\bar{d}}.$$

Близьким до D параметром є *питома поверхня* $s^* = \frac{S}{V}$.

Чим більшими є D або s^* , тим більшу роль у властивостях гетеродисперсних систем відіграють явища на межі дисперсна фаза – дисперсійне середовище. При достатньо великих значеннях D (s^*) поняття фази взагалі втрачає смисл. За величиною \bar{d} (D) всі гетеродисперсні системи поділяють на 2 типи:

1. Грубодисперсні (мікрогетерогенні), $D \leq 10^5 \text{ см}$ (або $\bar{d} \geq 10^{-5} \text{ см}$).
2. Колоїдно-дисперсні (ультрамікрогетерогенні), $10 < D < 10^{-7} \text{ см}$ (або $10^{-7} < \bar{d} < 10^{-5} \text{ см}$).

При $\bar{d} < 10^{-7} \text{ см}$ поверхні розділу зникають, і можна говорити про молекулярні асоціати або окремі молекули, тобто маємо молекулярно-дисперсні системи, або розчини. Таким чином, гетеродисперсні системи відрізняються лише наявністю межі розділу фаз, але це має принципове термодинамічне

вчення, а саме: гетеродисперсні системи утворюються несамодовільно з речовин дисперсної фази та дисперсійного середовища, тобто

$$G_{г.с.} > G_{д.ф.} + G_{д.с.}, \text{ отже } \Delta G > 0$$

Звідси випливає, що гетерогенні системи є, на відміну від розчинів, термодинамічно нестабільними і схильними до самодовільного руйнування на дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Цей надлишок (ΔG) накопичується на межі розділу і обумовлює цілу низку поверхневих явищ.

Грубодисперсні системи за своїми властивостями значно, відрізняються від колоїдно-дисперсних систем: каламутні (майже непрозорі), легко руйнуються за рахунок осідання (рідше – сплиття) або при фільтруванні, їх частинки видимі у мікроскоп. Колоїдно-дисперсні системи, навпаки, можуть зберігатись безруйнування тривалий час, прозорі, але опалесціють (тобто переливаються на різні кольори), не фільтруються, невидимі у звичайний мікроскоп.

Якщо грубодисперсні системи отримуються досить легко механічним диспергуванням дисперсної фази, то колоїдно-дисперсні системи потребують для отримання спеціальні методи: диспергуванням грубодисперсних систем (**дисперсійні методи**) або з молекулярно-дисперсних систем (**конденсаційні методи**). Дисперсійні методи включають в себе диспергування у колоїдних млинах, ультразвукове диспергування; у конденсаційних методах використовують методи фізичної (метод заміни розчинника) або хімічної конденсації (метод реакцій гідролізу, подвійного іонного обміну або окиснювально-відновних реакцій). З конденсаційними методами ви детальніше ознайомитися на лабораторних роботах з колоїдної хімії. Слід зазначити, що для утворення колоїдно-дисперсних систем є необхідною наявність т.з. **стабілізаторів**, що перешкоджають злипанню колоїдних частинок (**коагуляції**); дуже часто роль каталізаторів відіграють реагенти, що є у надлишку, продукти реакції або сторонні речовини.

Важливими є такі молекулярно-кінетичні властивості гетеродисперсних систем, як броунівський рух, дифузія, седиментаційна рівновага.

Броунівський рух своєю назвою зобов'язаний англійському вченому Р. Броуну, який, спостерігаючи дисперсні системи (це була завісь у воді квіткового пилку) у мікроскоп, помітив, що частинки дисперсної фази виконують безладний рух, інтенсивність якого залежить від розмірів частинок, в'язкості дисперсійного середовища та температури і не залежить від природи речовини, з якої складається дисперсна фаза. При достатньо великих розмірах ($\bar{d} \geq 10^{-4}$ см) частинок дисперсної фази броунівський рух припиняється. Причиною броунівського руху є нерівномірність кількості ударів молекул дисперсійного середовища по частинках дисперсної фази за одиницю часу, причому чим меншою є частинка, тим сильнішим є вплив нерівномірності ударів на розташування частинки.

Теоретичні розрахунки, що виконали А. Ейнштейн та М. Смолуховський на основі експериментальних даних Ф.Г.Ж. Перрена, дозволили встановити залежність між інтенсивністю броунівського руху та параметрами частинок:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2D\tau},$$

де $\overline{\Delta x}$ – середньоквадратичне зміщення частинки за час τ ,

\overline{D} – коефіцієнт дифузії частинок.

Вивчення броунівського руху допомогло вченому Ф.Г.Ж. Перрену розрахувати сталу Авагадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$). Броунівський рух є причиною іншого явища – дифузії. **Дифузія** – це процес самодовільного вирівнювання концентрації частинок дисперсної фази за рахунок безладного теплового руху Молекул (у випадку колоїдних систем – броунівського).

У загальному вигляді процес дифузії (швидкість) описується **рівнянням Фіка**:

$$\frac{dn}{d\tau} = -\overline{D}s \frac{dc}{dx}$$

де n – кількість речовини дисперсної фази,

s – площа перерізу,

$\frac{dc}{dx} = \text{grad } c$ – градієнт концентрації частинок дисперсної фази.

Значення коефіцієнта дифузії описується **рівнянням Стокса-Ейнштейна**:

$$\overline{D} = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища,

r – радіус частинки дисперсної фази.

Частинки дисперсної фази у полі земного тяжіння осідають (рідше – спливають); це явище носить назву **седиментації** і описується **рівнянням Стокса**:

$$v = \frac{2}{9\eta} r^2 (\rho_{д.ф.} - \rho_{д.с.}) g,$$

де v – швидкість седиментації,

$\rho_{д.ф.}$, $\rho_{д.с.}$ – густина дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Як нескладно підрахувати, частинки срібла з $d = 10^{-2} \text{ см}$, що дисперговані у воді, осідають за 0,05 с, а з $d = 10^{-6} \text{ см}$ – майже за 2 місяці. Це є причиною того, що грубодисперсні системи руйнуються досить швидко, а колоїдно-дисперсні – повільно. У випадку досить дрібних частинок ($d < 10^{-4} \text{ см}$) процесові седиментації починає протидіяти броунівський рух; у цьому випадку настає момент, коли ці два процеси врівноважені (т.з. **седиментаційна рівновага**). Цей стан характеризується поступовим зменшенням концентрації частинок дисперсної фази знизу вгору з висотою h за **гіпсометричним законом Лапласа**.

Оптичні властивості гетеродисперсних систем, в основному, обумовлені розмірами та природою частинок дисперсної фази, а також природою дисперсійного середовища. Оскільки розміри частинок грубодисперсних систем є більшими або співрозмірними за половину довжини хвилі світла

($\lambda = 0,4 \div 0,7 \text{ мкм}$), тобто $d \geq \frac{\lambda}{2}$, то в них переважають процеси оптичного

відбиття, і вони є каламутними. У випадку колоїдно-дисперсних систем, навпаки, $d < \frac{\lambda}{2}$, (або $d \ll \frac{\lambda}{2}$), і тому відбувається дифракція і заломлення світла, що виражається через розсіювання світла. Це явище відкрили М. Фарадей і Дж. Тіндаль («конус Фарадея і Тіндаля»), **Дж. Релей** вивів **формулу для інтенсивності розсіювання світла** одиницею об'єму у напрямку, перпендикулярному до напрямку пучка світла:

$$I_p = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left[\frac{n_{д.ф.}^2 - n_{д.с.}^2}{n_{д.ф.}^2 + 2n_{д.с.}^2} \right]^2 V^2 \nu I_0$$

де I_p, I_0 – інтенсивність розсіяного та падаючого світла,

V, ν – об'єм частинки та вміст частинок в одиниці об'єму, відповідно,

$n_{д.ф.}, n_{д.с.}$ – показники заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища.

Рівняння Релея є справедливим лише за умови, що $d \leq 0,1 \frac{\lambda}{2}$. При зростанні d показник у λ^n (тобто n) зменшується, і при достатньо великих розмірах частинок ($d \approx \lambda$) стає рівним 0 ($n \approx 0$), тобто розсіювання не залежить від довжини хвилі. Тому для грубодисперсних систем з безбарвною дисперсною фазою колір є білим (при освітленні сонячним світлом). У випадку колоїдно-дисперсних систем інтенсивність світлорозсіювання дуже залежить від λ , а саме: сильно розсіюються блакитні, сині та фіолетові промені, і тому колоїдно-дисперсні системи опалесціують; переважно синього кольору є дими, вихлопні гази та інші гетеродисперсні системи. У прохідному світлі такі системи здаються жовтувато-оранжевими.

Закон Релея є справедливим лише для безбарвних систем, тобто систем, в яких не спостерігається поглинання світла. Більшість гетеродисперсних систем є забарвленими завдяки дисперсній фазі. При цьому система є забарвленою у колір, що є додатковим до того, що поглинається. Так, колоїдна система берлінської лазурі $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ поглинає жовто-оранжеві промені. Забарвленими є колоїдно-дисперсні системи As_2S_3 (золотисто-жовтий), Sb_2S_3 – оранжево-червоного кольору. У випадку, коли роль дисперсної фази відіграють метали, наприклад, золото, колір системи здебільшого залежить від розміру частинок дисперсної фази: так, у Au при $d \ll 4 \cdot 10^{-6}$ см колір системи є жовтим, при $d \approx 4 \cdot 10^{-6}$ см – червоним, при $d \approx 8 \div 10 \cdot 10^{-6}$ см – синім. Взагалі, найбільш інтенсивне забарвлення мають гетеродисперсні системи із середніми (не дуже малими і не дуже великими) частинками дисперсної фази. Для не дуже концентрованих колоїдно-дисперсних систем ($d \ll r_{1,2}$ – відстань (середня) між сусідніми частинками) є справедливим **закон світопоглинання Ламберта-Бугера-Бера**, що був виведений для розчинів забарвлених речовин:

$$I_n = I_0 e^{-\varepsilon \ell c},$$

де I_n – інтенсивність світла, що пройшло крізь систему,

ℓ – товщина системи (довжина шляху променю),

c – концентрація системи,

ε – ефективний коефіцієнт поглинання світла, що включає в себе також світлорозсіювання, окрім власне поглинання, і він залежить від природи дисперсної фази, розміру частинок тощо.

Залежність $\varepsilon = f(\lambda)$ називається спектром поглинання.

Відомі наступні оптичні методи дослідження гетеродисперсних систем: ультромікроскопія, турбідиметрія, нефелометрія.

Лекція №2

Поверхневі явища

1. Поверхнева енергія. Поверхневий натяг.
2. Змочування твердих поверхонь рідинами.
3. Адсорбція. Адсорбційні рівноваги.

Поверхневі явища – це явища, які відбуваються на межі розділу (поверхні) фаз. Ці явища мають велике значення в гетерогенних системах і в гетеродисперсних системах, зокрема. На поверхні розділу фаз сили міжчастинної взаємодії усередині кожної з фаз не є зкомпенсованими, і тому межа розділу фаз має деяку надлишкову (поверхневу) енергію H_S , яка є тим більшою, чим сильніше розрізняються за своєю природою межуючі фази. Як відомо,

$$H = G + TS, \quad \text{отже,} \quad H_S = G_S + TS_S,$$

де G_S , S_S – це вільна енергія та ентропія поверхні розділу, відповідно.

Звичайно, H_S , G_S , S_S залежать від поверхні розділу та природи межуючи фаз.

Нагадаю, що $-\Delta G = W'_{\text{макс}}$. отже, $-\Delta G_S = W'_{S, \text{макс}}$, тобто це робота по створенню (точніше, зростанню) поверхні розділу фаз. Аби усунути фактор впливу поверхні і обмежитись розглядом лише природи межі розділу фаз, вводять поняття питомих функцій, тобто віднесених до одиниці поверхні розділу.

Поверхневий натяг – це питома вільна енергія поверхні розділу:

$$\sigma (\text{Дж/м}^2) = \left. \frac{dG_S}{ds} \right|_{p, T, c = \text{const}}, \quad \text{отже,} \quad \Delta G_S = \int_S \sigma ds$$

Якщо σ не залежить від величини поверхні, то $\Delta G_s = \sigma \Delta s$ ($G_s = \sigma s$). Оскільки, як ми знаємо, самодовільними є процеси, в яких $G \rightarrow G_{min}$, $dG < 0$, $\Delta G < 0$, то на поверхнях розділу фаз самодовільно відбуваються процеси, що призводять до зменшення поверхневої вільної енергії:

$$dG_s = sd\sigma + \sigma ds.$$

Це може відбуватися або за рахунок зменшення поверхні (s) розділу збільшення розміру частинок дисперсної фази, злипання, прийняття рідиною форми кулі), або зменшенням поверхневого натягу (про це – пізніше), або (найчастіше) і тим, і другим способом.

Достатньо точні методи визначення поверхневого натягу розроблені лише для меж розділу фаз рідина – газ та рідина – рідина. Для межі рідина – газ такими є: а) метод сталагмометра, б) метод капілярного підняття, в) метод відриву кільця, г) метод максимального тиску пухирця, д) метод краплі, що лежить.

Розглянемо метод підняття в капілярі. Якщо капіляр ідеально змочується, то рідина піднімається під дією сил поверхневого натягу до висоти h , що визначається гідростатичним тиском:

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 \rho gh, \text{ отже } \sigma = \frac{r\rho gh}{2}. \text{ Це – рівняння Жюрена.}$$

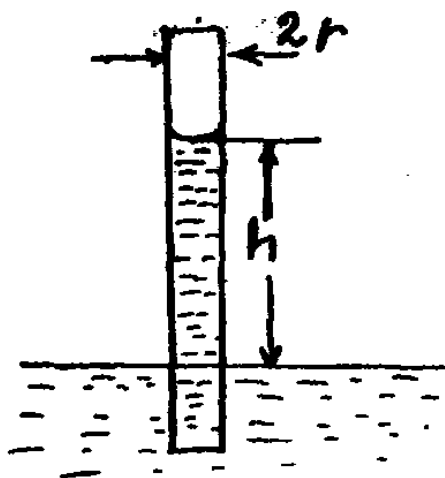


Рис. 26.

Поверхневий натяг визначається різними факторами: природою межі розділу фаз, що межують, температурою, домішками тощо. Чим сильніше розрізняються фази, тим більшим є поверхневий натяг. У випадку межі конденсована фаза – газ, основним є фактор природи сил міжчастинної взаємодії у конденсованій фазі: чим сильнішою є взаємодія, тим більшим є σ . Отже, найбільшими значеннями σ відзначаються речовини з ковалентною структурою, а також d -метали (до 1 Дж/м^2); дещо менші значення σ мають речовини з іонною кристалевою структурою та s - (p -) метали ($0,1 - 0,3 \text{ Дж/м}^2$);

речовини з молекулярною структурою мають найнижчі значення σ (до $0,1 \text{ Дж/м}^2$). Чим вищою є T , тим слабшою є міжчастинкова взаємодія в рідині і тим більшою є взаємодія у газі внаслідок підвищення пружності пари.

Отже, величина σ падає з T за майже лінійної залежності (**рівняння Рамзая-Шилдза**):

$$\sigma = c (T_{кр.} - T - \delta),$$

де c , $T_{кр.}$ та δ – сталі для даної речовини; $T_{кр.}$ – це температура, при якій відмінність між рідиною та паром зникає (т.з. критична температура).

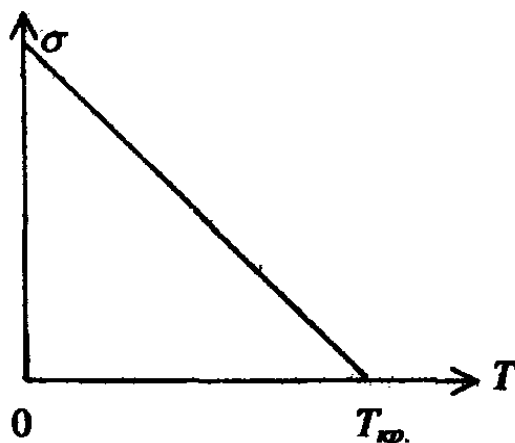
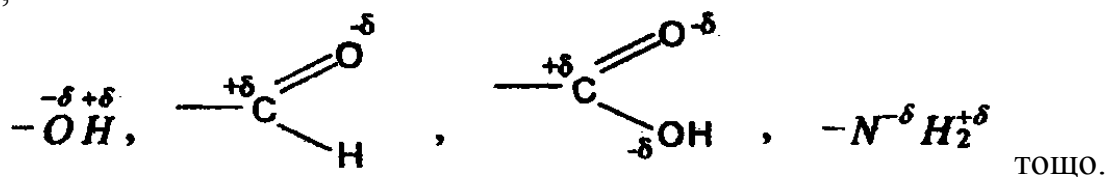


Рис. 27.

Отже, $\frac{d\sigma}{dT} < 0$, звідки $s \frac{d\sigma}{dT} < 0$ або $\frac{dG_s}{dT} > 0$, тобто

$S_s > 0$; таким чином, поверхнева ентропія є позитивною, отже поверхневий шар є неупорядкований порівняно із об'ємною частиною конденсованої фази.

Розчинні речовини або різко знижують поверхневий натяг рідини (це – **поверхнево-активні речовини**, ПАР) або дещо підвищують σ (це – **поверхнево-інактивні речовини**, ПІР). У випадку води ПІР – це більшість неорганічних солей, кислот, лугів, а ПАР – це здебільшого органічні сполуки дифільної природи, тобто такі, молекули яких складаються з малополярного вуглеводневого радикала (II) та сильнополярної функціональної групи (A), тобто RA. Роль радикала відіграють CH_3- , C_2H_5- , C_6H_5- тощо, а роль A – такі функціональні групи, як



Залежність σ від концентрації розчинених речовин має різний вигляд для ПІР і ПАР:

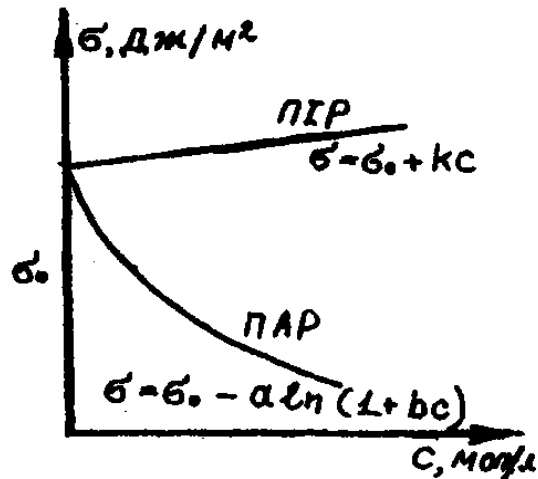


Рис. 28.

Для ПІР маємо рівняння лінійної залежності:

$$\sigma = \sigma_0 + kc,$$

а для ПАР – логарифмічної, **рівняння Шишковського**:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc),$$

де k , a , b – сталі, що залежать від природи речовини та температури.

Якщо провести дотичну до кривої на самому її початку, то крутизна її називається поверхневою активністю ПАР (A). Отже,

$$A = \operatorname{tg} \alpha = - \left. \frac{d\sigma}{dc} \right|_{c=0} = ab.$$

Правило Дюкло-Граубе: “Поверхнева активність ПАР зростає у 3 – 3,5 рази із зростанням довжини вуглеводневого радикалу на одну метиленову групу ($-\text{CH}_2-$)”. Наприклад, поверхнева активність $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ має бути у 3-3,5 рази більшою, ніж у $\text{CH}_3 - \text{OH}$. Якщо органічна речовина (розчинна у воді) не містить взагалі R (наприклад, формальдегід НСОН , мурашина кислота НСООН , глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), то такі сполуки не є поверхнево-активними, це – **поверхнево-нейтральні речовини**. Те ж стосується вуглеводнів, які не містять функціональної групи.

Іншим поверхневим явищем є адсорбція. **Адсорбція** – це явище накопичення (тобто зростання концентрації) однієї з речовин межуючих фаз на межі розділу. Речовина (точніше фаза), на поверхні якої відбувається адсорбція, називається **адсорбент**, а речовина, що накопичується (адсорбується) – **адсорбат (адсорбтив)**. Розрізняють адсорбцію на межах розділу: тверде тіло – газ, рідина – газ, рідина – тверде тіло. Величина адсорбції (a) вимірюється в **моль** і є тим більшою, чим більшою є поверхня межі розділу. Тому вводять поняття питомої величини адсорбції (т.з. **гіббсова адсорбція**), що відноситься до одиниці поверхні розділу:

$$\Gamma, \text{ моль/м}^2 = \frac{a}{s}$$

Рушійною силою адсорбції є намагання системи знизити поверхневу енергію за рахунок зниження поверхневого натягу.

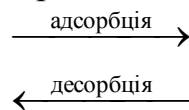
Розгляд термодинамічних основ процесу адсорбції привів Гіббса до наступних рівнянь:

$$\begin{cases} \Gamma_{T-\Gamma} = - \frac{p_i}{RT} \frac{d\sigma}{dp_i} \Big|_{T,s=const} \\ \Gamma_{P-\Gamma} = - \frac{c_i}{RT} \frac{d\sigma}{dc_i} \Big|_{T,s=const} \end{cases} \quad \text{з яких видно, що } \Gamma > 0 \text{ лише за умови,}$$

що $\frac{d\sigma}{dp_i}$ (або $\frac{d\sigma}{dc_i}$) < 0 , тобто адсорбовані речовини мають знижувати

поверхневий натяг меж розділу, тобто є **поверхнево-активними**. В залежності від природи сил, що викликають адсорбцію, розрізняють **фізичну** та **хімічну (хемосорбцію)**; фізичну адсорбцію викликають межмолекулярні сили (сили Ван-дер-Ваальса), а у випадку хемосорбції – сили хімічного зв'язку (водневий, ковалентний або іонний, зрідка – металевий) між адсорбатом та адсорбентом. При обох типах адсорбції відбувається видалення теплоти ($Q_{adc} < 0$), тобто цей процес є екзотермічним.

Отже, за принципом Ле-Шател'є, величина адсорбції має зменшуватись з температурою, оскільки процес адсорбції є оборотним:



в цілому, величина фізичної адсорбції є значно меншою, ніж хімічної, тобто $\Gamma_f < \Gamma_x$. Але процес фізичної адсорбції є безактиваційним, а хімічної – потребує енергії активації, і тому рівноважні значення Γ_x встановлюються лише при досить високих температурах. Тому температурна залежність величини адсорбції має досить складний характер.

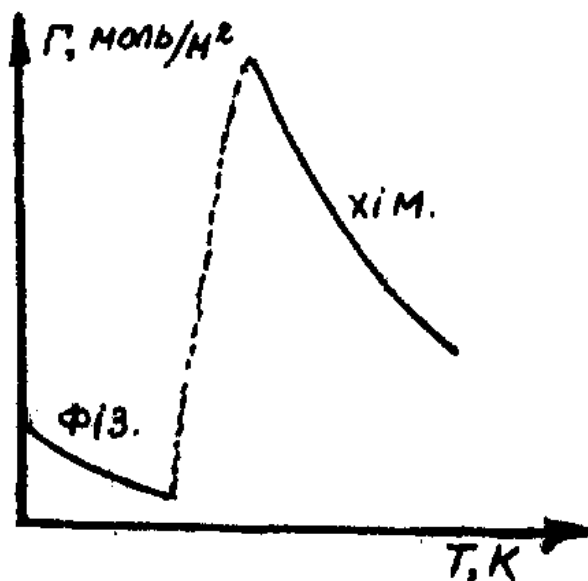


Рис. 29.

Залежність величини адсорбції від парціального тиску для межі тверде тіло – газ, концентрації – для межі розчин – газ у неявному вигляді дають рівняння Гіббса. Явний вигляд мають ізотерми Фрейндліха і Ленгмюра. Залежність $\Gamma = f(p_i)$ або $\Gamma = f(c_i)$ за Фрейндліхом має вигляд:

$$\begin{cases} \Gamma_{\text{т-г},i} = k_i p_i^{1/n} \\ \Gamma_{\text{р-г},i} = k'_i c_i^{1/n'} \end{cases},$$

де k та n – емпіричні коефіцієнти, що залежать від природи адсорбенту, адсорбату та температури. Ці залежності виконуються лише при парціальних тисках або концентраціях не дуже малих, але й не дуже значних.

Більш загальними є рівняння ізотерм Ленгмюра:

$$\begin{cases} \Gamma_{\text{т-г},i} = \Gamma_{\text{т-г},\infty} p_i / (\alpha_i + p_i) \\ \Gamma_{\text{р-г},i} = \Gamma_{\text{р-г},\infty} c_i / (\alpha_i + c_i) \end{cases}$$

де Γ_{∞} та α – сталі, що залежать від природи і температури. Графік має вигляд кривої:

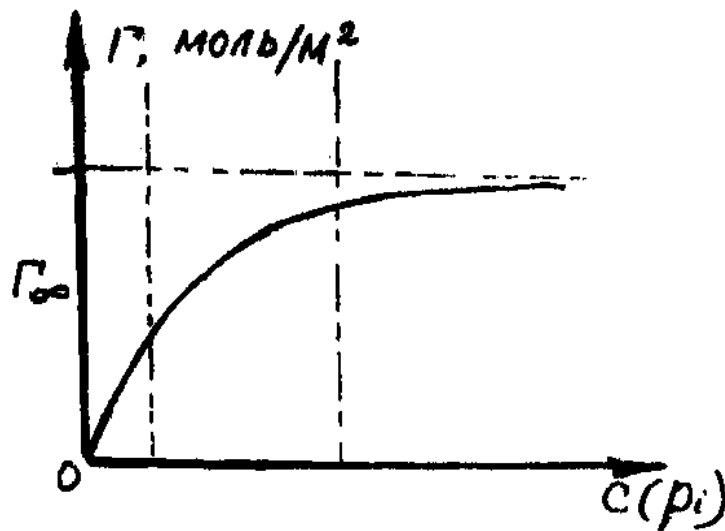


Рис. 30.

З нього виходить, що при значних p_i (c_i) величина адсорбції перестає залежати від цих величин, тобто настає насичення. Воно викликане обмеженістю місць для адсорбції на межі розділу фаз. В принципі, рівняння Ленгмюра можуть бути виведені із застосуванням рівнянь Гіббса та Шишковського.

Адсорбція на межі розділу тверде тіло – розчин має деякі особливості, хоча і має спільні риси із адсорбцією на межі розчин – газ. Окремим випадком є і адсорбція на межі тверде тіло – розчин електроліта. До такої адсорбції здатні

лише тверді речовини з іонною кристалевою структурою або ковалентною структурою з сильнополярними зв'язками чи групами.

Розрізняють адсорбцію *еквівалентну* (тобто іонів обох знаків), вибіркову (селективну), коли адсорбент поглинає іони певного знаку і типу і при цьому його поверхня набуває певного заряду, і *обмінну*.

При обмінній адсорбції вибіркоче поглинання іонів одного типу супроводжується витискуванням іонів того ж знаку з поверхні адсорбенту у розчин, причому обмін відбувається у еквівалентних кількостях.

При обмінній адсорбції електронейтральність адсорбенту не порушується. До обмінної адсорбції здатні деякі силікати, та алюмосилікати лужних металів або полімерні речовини з рухливими катіонами (здебільшого H^+) або аніонами (OH^-), що входять до *іоногенних груп*. Чим більшим є заряд іону адсорбату, тим більшою є його здатність до обмінної адсорбції. Це виражається **рівнянням Нікольського**:

$$\frac{\Gamma_1^{1/z_1}}{\Gamma_2^{1/z_2}} = K_{обм} \cdot \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}},$$

де $K_{обм}$ – це константа обміну, що залежить від природи адсорбенту (та адсорбату) і температури,

z_i – заряд іону, що обмінюється.

Обмінна адсорбція широко використовується для пом'якшення твердої води, очищення, поглинання радіонуклідів, в хроматографії тощо.

Ще одне поверхневе явище – *змочування* твердих поверхонь рідинами. Розглянемо схему краплі рідини на поверхні твердого тіла:

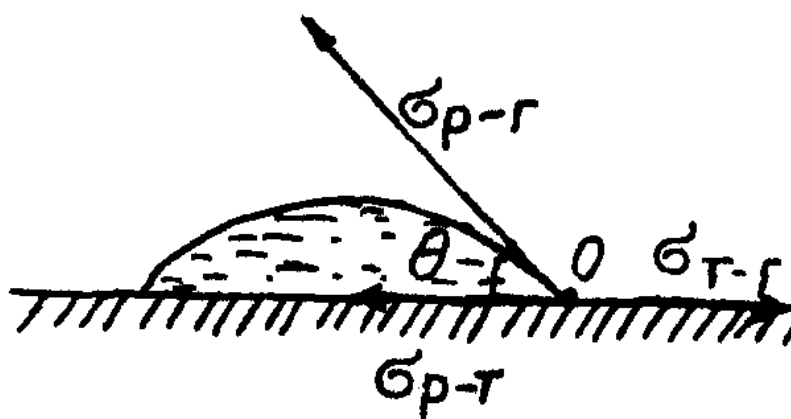


Рис. 31.

Розгляд векторної діаграми σ у точці 0 призводить до рівняння Юнга:

$$\sigma_{t-g} = \sigma_{p-t} + \sigma_{p-g} \cos \theta,$$

де θ – крайовий кут змочування.

В залежності від значень θ кажуть про **змочування** ($0 < \theta < \pi/2$) та **незмочування** ($\pi/2 < \theta < \pi$). Умову змочування можна знайти з рівняння Юнга. Дійсно, при змочуванні $1 \geq \cos\theta > 0$. Але

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\tau-\Gamma} - \sigma_{\rho-\tau}}{\sigma_{\rho-\Gamma}},$$

отже $\cos\theta > 0$, значить, $\sigma_{\tau-\Gamma} > \sigma_{\rho-\tau}$, що має місце при умові спорідненості рідини та твердої поверхні, тобто їх взаємодії. Якщо рідина – вода, то кажуть про **гідрофільні** (змочувані) та **гідрофобні** (незмочувані) поверхні твердих тіл (або навіть речовин). Гідрофільними є поверхні оксидів, солей, металів, а гідрофобними – поверхні неполярних органічних сполук (парафін, жири), сірки та сульфідів металів (As_2S_3 , Cu_2S , FeS_2), сажі тощо. ПАР здатні гідрофілізувати гідрофобні поверхні та дещо гідрофобізувати гідрофільні поверхні.

Лекція №3

Стабільність та руйнування колоїдно-дисперсних систем

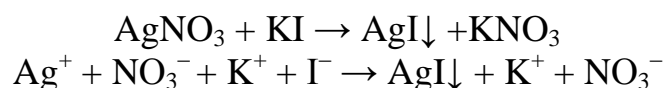
1. Електрична будова колоїдних частинок.
2. Фактори стабільності колоїдно-дисперсних систем.
3. Коагуляція колоїдно-дисперсних систем.

Колоїдно-дисперсні системи мають певні електричні властивості. Явища, що відбуваються в них під дією електричного поля, називаються **електрокінетичними**.

Серед них слід вказати:

- **Електрофорез** – рух частинок дисперсної фази у рідкому дисперсійному середовищі.
- **Електроосмос** – рух дисперсійного середовища.
- **Потенціал осідання** – утворення різниці потенціалів при осіданні частинок дисперсної фази.
- **Потенціал протікання** – утворення різниці потенціалів при протіканні рідкого дисперсійного середовища.

Наявність електрокінетичних явищ беззаперечно свідчить про наявність електричного заряду на межі частинка дисперсної фази – дисперсійне середовище. Звідки ж він виникає? Як ми зазначали, для утворення колоїдно-дисперсної системи необхідною умовою є наявність стабілізатора; його роль можуть відігравати продукти реакції, домішки, невеликі надлишки одного з реагентів, які адсорбуються поверхнею колоїдної частинки. Як приклад, розглянемо отримання колоїдної системи AgI (малорозчинна сполука) у воді хімічними методами:



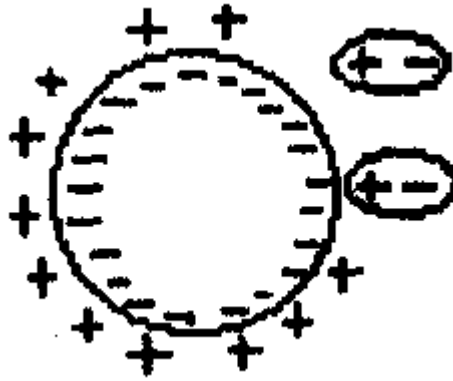


Рис. 32.

Роль стабілізатора відіграє надлишок одного з реагентів, припустимо, KI. Надмалі кристалики AgI, що складають основу колоїдної частинки – *агрегат*, починають адсорбувати частинки з дисперсійного середовища. Якщо поверхня агрегату є гідрофільною (як у випадку з іодидом срібла), то адсорбуються молекули води, що утворюють мідну гідратну оболонку на поверхні.

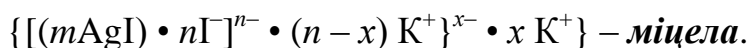
Але ще перед цим або поряд із цим відбувається вибіркова адсорбція іонів певного виду з поміж тих, що є в розчині (Γ , K^+ , NO_3^-). Переважно адсорбуються споріднені до речовини агрегату іони, у даному випадку, іони Γ , оскільки агрегат складається з AgI, тобто речовини, до складу якої входять іони Ag^+ та Γ . При цьому утворюються міцні хімічні зв'язки між адсорбованими іонами та поверхнею агрегату (іонного або ковалентного типу). Ці іони визначають знак і величину потенціалу (заряду) цієї колоїдної частинки, отже називаються *потенціалвизначальними іонами* (ПВІ). Агрегат разом із адсорбційним шаром ПВІ називається *ядром колоїдної частинки*.

Поверхня ядра, у свою чергу, адсорбує іони протилежного знаку – *протиіони* (ПІ), у даному випадку, – катіони калію. Вони при цьому частково втрачають свої гідратні оболонки і утворюють міцні (іонні) зв'язки з поверхнею ядра, частково компенсуючи його заряд. Цей шар протиіонів зветься *адсорбційним, або щільним*. Ядро з щільним шаром протиіонів складає гранулу, заряд якої співпадає із зарядом ядра за знаком, але є меншим за абсолютною величиною. До зарядженої поверхні гранули притягуються решта протиіонів, які утворюють *розмитий, або дифузний шар*; у ньому протиіони зв'язані з гранулою досить слабо і у електричному полі здебільшого відриваються від неї. Гранула і дифузний шар протиіонів мають різні заряди і у електричному полі рухаються у протилежних напрямках (у даному випадку, гранула – до аноду (+), а дифузний шар – до катоду (-)).

Схематично, електрична будова межі розділу дисперсна фаза – дисперсійне середовище є дуже подібною до межі розділу метал – розчин електроліту (див. розділ "Електрохімія"). Потенціал межі розділу щільний шар протиіонів – розмитий шар протиіонів носить назву "*електрокінетичний потенціал*" (*ξ -потенціал*). Його наявність є дуже важливою для виявлення електрокінетичних властивостей (явищ) та стабільності колоїдно-дисперсних

систем. Абсолютні значення ξ -потенціалу лежать в межах до 100 мВ, причому вони можуть бути як позитивного, так і негативного знаку, в залежності від надлишку одного з реагентів. У деяких випадках колоїдні частинки можуть мати ξ -потенціал лише одного знаку (“плюс” – у випадку $\text{Fe}(\text{OH})_3$ або “мінус” у випадку H_2SiO_3). Гранула разом з дифузним (розмитим) шаром протиіонів складає *міцелу*.

Часто будову міцели записують у вигляді *міцелярної формули*. У розглянутому випадку вона має вигляд:



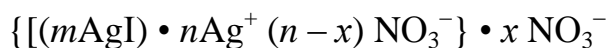
При цьому слід мати на увазі, що $m \gg n$, а $n > x$.

$(m\text{AgI})$ – агрегат;

$[(m\text{AgI}) \cdot n\Gamma]^{n-}$ – ядро;

$\{[(m\text{AgI}) \cdot n\Gamma]^{n-} \cdot (n-x) \text{K}^+\}^{x-}$ – гранула.

Зовсім іншою буде міцелярна формула у випадку надлишку AgNO_3 , а саме:



На відміну від грубодисперсних систем, колоїдно-дисперсні системи, відзначаються відносною стабільністю і досить тривалий час зберігаються без змін (видимих). Ця стійкість має два боки: а) *кінетична стійкість*, б) *агрегативна* стійкість. Кінетична стійкість показує стійкість по відношенню до седиментації: вона є обумовленою малими розмірами частинок (отже, тривалістю седиментації) і броунівським рухом. Чим меншими є розміри частинок дисперсної фази і їх концентрація і чим більшою є в'язкість дисперсійного середовища, тим сильнішою є кінетична стійкість. Агрегативна стійкість показує стійкість до укрупнення частинок дисперсної фази.

Укрупнення може відбуватися внаслідок двох процесів: а) *перекрытталізації* (розчинення дрібних частинок та нарощування крупних); б) *коагуляції* (злипання дрібних частинок з утворенням великих); у випадку емульсій кажуть про *коалесценцію* – повне злиття рідких частинок дисперсної фази.

Агрегативна стійкість щодо коагуляції є обумовленою двома факторами: *структурно-механічним* (наявність пружної сольватної оболонки) та *електростатичним* (наявність однойменних зарядів на поверхні частинок).

Проте, якщо на колоїдно-дисперсну систему вчинити досить сильну дію, то зазначені фактори будуть не в змозі перешкодити руйнуванню колоїдно-дисперсної системи. Воно складається з двох стадій: I) коагуляції; II) седиментації.

В свою чергу, у стадії коагуляції розрізняють *сховану коагуляцію*, коли злипання частинок відбулося, але їх розміри поки що не перевищили колоїдних (тобто $d < 10^{-3}$ см), і *явну коагуляцію*, коли система стає грубодисперсною ($d > 10^{-5}$ см). Після явної коагуляції починається виражена, седиментація системи, і вона припиняє існування як гетеродисперсна.

Розглянемо детальніше процес коагуляції. Вона відбувається під дією різноманітних зовнішніх факторів: а) додавання розчинів неелектролітів; б) різка механічна дія (струшування, вібрація, ультразвук); в) різка зміна температури (охолодження, нагрівання); г) дія іонізуючого випромінювання або потужного світлового потоку (лазерного); д) додавання розчинів електролітів. Фактори а) ÷ г) в основному впливають на структурно-механічний фактор стійкості, а фактор д) – на електростатичний фактор. Зупинимось на дії розчинів електролітів. Слід відзначити, що коагуляцію викликає не увесь електроліт, а здебільшого той іон, який є однойменним за знаком із зарядом протіонів, або протилежний за знаком зарядові гранули (колоїдної частинки).

Під дією цих іонів відбувається перехід частини або усіх протіонів з дифузного шару до адсорбційного, що призводить до зміни заряду гранули, отже абсолютного значення ξ -потенціалу. Це послаблює агрегативну стійкість колоїдно-дисперсних систем і викликає посилення коагуляції. Є певна кореляція між швидкістю коагуляції та концентрацією розчину електроліту. Швидкість коагуляції

$$v_k = -\frac{dn}{dt},$$

де n – кількість речовини дисперсної фази, залежить від за складною залежністю:

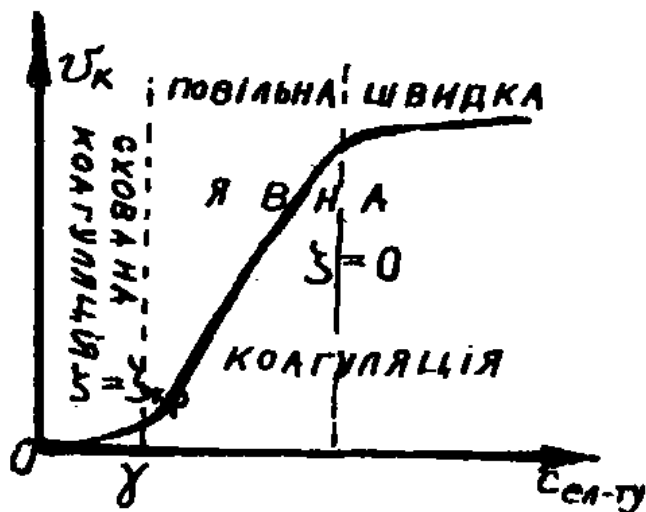


Рис. 33.

В області схованої коагуляції швидкість коагуляції є дуже незначною, але швидко зростає із зростанням концентрації електроліта аж до самого **порога коагуляції** – концентрації електроліта, при якій коагуляція стає явною. У цій точці $\xi \neq 0$, а сягає критичного значення (γ межах $10 \div 40$ мВ). Після переходу у явну коагуляцію швидкість коагуляції стає пропорційною концентрації, аж поки не сягає максимального значення (область насичення). Цей діапазон відповідає т.з. **повільній коагуляції**, у ній ξ -потенціал поступово знижується від $\xi_{кр.}$ до 0. У подальшому и к припиняє залежати від концентрації (це т.з. область швидкої коагуляції). Поріг коагуляції (γ) – це дуже важливий

параметр колоїдної системи та електроліта. Чим меншим є γ , тим вищою є коагулююча здатність даного електроліта для даної колоїдно-дисперсної системи.

Г. Шульце і У. Гарді встановили правило значності: “Поріг коагуляції є тим меншим, чим більшим є заряд коагулюючого іона”:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \dots : \gamma_i = \frac{1}{z_1^n} : \frac{1}{z_2^n} : \dots : \frac{1}{z_i^n},$$

де $n = 5 \div 6$.

Так, поріг коагуляції As_2S_3 у воді ($\xi < 0$) під дією розчину KCl становить 49,5 ммоль/л, $BaCl_2$ – 0,69 ммоль/л, а для $AlCl_3$ – 0,093 ммоль/л. Певний вплив на Величину γ має також природа коагулюючого іона (тобто розміри та електронна будова): так у ряді $Cs^+ \div \dots \div Li^+$ спостерігається зростання γ і зменшення коагулюючої здатності, що пов’язане із зростанням гідратної оболонки іона, що викликає коагуляцію.

Іноді процес коагуляції завершується не седиментацією, а утворенням суцільної маси щось на зразок холодцю, що називається **гель** (від лат. *geles* – замерзлий). Найчастіше це відбувається у випадку колоїдно-дисперсних систем, що містять різко анізодіаметричні частинки (паличкоподібні, ниткоподібні) дисперсної фази. Кінці цих витягнутих частинок мають тонку гідратну оболонку і менший ξ -потенціал, тобто в цих місцях є послабленою агрегативна стійкість і полегшеною коагуляція. Тому при коагуляції частинки злипаються саме кінцями, утворюючи суцільний просторовий каркас, у якому заключене дисперсійне середовище. Слід зазначити, що швидкість коагуляції не має бути значною, отже гелеутворення відбувається в області концентрацій електроліта, що лежать на межі схованої та явної коагуляції. При значній швидкості гель не утворюється, а випадає осад. Гелі поєднують у собі властивості рідини і твердого тіла. Гелі мають досить цікаві властивості: здатність до оборотних змін в об’ємі (**набухання**), оборотного розрідження та твердіння (**тиксотронія**), скорочення в об’ємі із збереженням форми внаслідок витискування дисперсійного середовища (**синерезіс**), здатність до періодичних хімічних реакцій, електропровідності подібно розчинів тощо. Додавання деяких речовин (високомолекулярних сполук) підвищує стійкість колоїдно-дисперсних систем (**колоїдний захист**).

РОЗДІЛ 6 НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ (Хімічні властивості елементів та сполук)

Лекція № 1

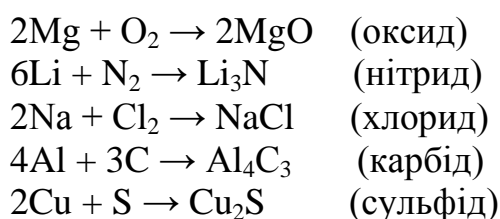
Загальні властивості металів

1. Загальна характеристика металів.
2. Розповсюдженість металів у природі.
3. Отримання та очистка металів.

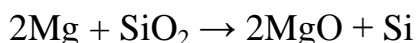
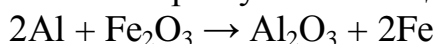
Метали є одним з найважливіших видів конструкційних матеріалів для машинобудування, приладобудування, будівництва тощо. Ще з сивої давності метали привертали до себе увагу людини і навіть цілі епохи були названі на честь металів («бронзовий вік», «залізний вік»). Це пояснюється тим, що метали мають багато спільних рис. М.В. Ломоносов так визначив ці риси: «Метал – это светлое тело, которое ковать можно». Тут підмічені оптичні та механічні особливості металів – характерний металевий блиск та пластичність, тобто здатність змінювати (необоротно) форму та розміри під зовнішньою механічною дією. Між тим, металевий блиск виявляється лише у компактному вигляді.

Тонкі шари металів є прозорими, а тонкодисперсні порошки усіх металів (за винятком алюмінію та магнію) є темними і позбавленими металевого блиску. Пластичність теж виявляється по-різному. Найпластичнішим з усіх металів є золото: так з 1 г золота можна виготовити дріт завдовжки ~ до 10 км, тобто його видно лише у мікроскоп. Між тим, манган (Mn) та стібій (Sb) є дуже крихкими. Третьою характеристикою і спільною для всіх металів рисою є дуже висока електро- і теплопровідність. Ці обидві властивості обумовлені наявністю у структурі металів газу вільних електронів. Рекордсменом є срібло, між тим, як ртуть (Hg, живе срібло) має досить високий питомий опір. Всі фізичні властивості металів здебільшого обумовлені металевим зв'язком. Між тим, у багатьох металів (особливо *p*- і *d*-металів) досить сильно виражений ковалентний тип зв'язку, що обумовлює їх механічну міцність, деяку крихкість або знижену пластичність.

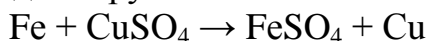
Як відомо, до металів відносяться елементи, атоми яких на зовнішньому рівні містять незначну кількість електронів (1-2, рідкіше – 3 електрона). Тому вони мають незначні енергії іонізації (E_i), а також близькі до нуля значення спорідненості до електрона (E_j). Це обумовлює наявність у металів лише відновних хімічних властивостей: в хімічних реакціях метали можуть втрачати електрони. Отже, метали активно взаємодіють з неметалами:



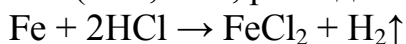
Інтенсивність такої взаємодії визначається співвідношенням активності металів і неметалів. Метали також реагують з оксидами металів та неметалів:



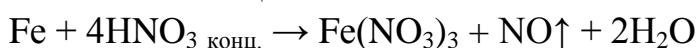
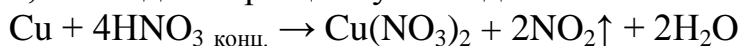
Ці реакції широко застосовуються для одержання металів (т.з. металотермічний метод). Взаємодія металів з розчинами солей визначається положенням металів у ряді напруг:



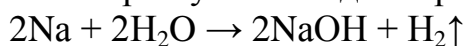
(див. розділ «Електрохімічні процеси»). Те ж стосується реакцій металів з кислотами-неокиснювачами (HCl, HBr, розведена H₂SO₄).



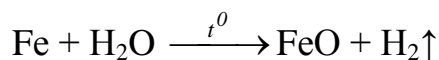
З кислотами-окиснювачами (концентрована H₂SO₄, HNO₃) можуть взаємодіяти майже усі метали (за винятком Au, Pt), а не тільки метали з негативним електродним потенціалом, але водень при цьому не виділяється:



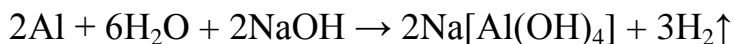
Найбільш активні метали реагують з водою при звичайній температурі



або при нагріванні:



Якщо гідроксид металу є амфотерним, то метал легко реагує із водними розчинами лугів:



Метали складають понад 80 % всіх відомих на даний час хімічних елементів. В основу класифікації всіх металів покладено їх розміщення у Періодичній системі, тобто за аналогічністю їх хімічних властивостей. Так, виділяють групу лужних металів (Li ÷ Fr), лужноземельних металів (Mg ÷ Ra), метали сімейства заліза (Fe, Co, Ni), платинові метали (Ru ÷ Pt), рідкісноземельні метали (Sc, Y, La та лантаніди) тощо.

За іншою класифікацією, метали підрозділяють на *s*-метали (лужні, Be та лужноземельні), *p*-метали (метали головних підгруп III – VI груп), *d*-метали (елементи побічних підгруп), *f*-метали (лантаніди та актиніди).

За металургійною класифікацією усі метали поділяють на **чорні** (залізо, хром та манган, тобто метали, що складають основу чавуну та сталей) та **кольорові** – решта металів (слід зазначити, що дійсно кольоровими є лише Cu (червоного), Au (жовтого), Cs, Pr та Nd (світло-жовтого кольору), решта ж т.з. кольорових металів мають сріблясто-білий з різними відтінками колір).

Часто метали поділяють за питомою вагою (або густиною) на **легкі** (менш як 5 г/см³) та **важкі** (5 г/см³ або більше). Легкими є лужні, лужноземельні метали, алюміній, Be, Sc, Ti, важкими – більшість металів; найлегшим є Li (0,53 г/см³), найважчим – Os (22,5 г/см³).

За температурою топлення усі метали поділяють на **легкотопкі** (температура топлення до 1000°C) та **важкотопкі** (1000°C і більша). Найнижча

температура топлення – у Hg (-39 °C), досить низькі температури топлення мають Ga, лужні метали, Zn, Pb, Sn, Bi, Tl, дещо вищі (але нижчі за 1000°C) – лужноземельні і Al, деякі лантаніди та актиніди. Всі *d*-метали (крім Ag), більшість *f*-металів, а також Be мають високі (понад 1000°C) температури топлення, серед них рекордсменом є W (3380 °C).

Метали бувають досить розповсюджені у природі – це здебільшого метали з незначною або середньою атомною масою: Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Mn, Cr тощо. Є метали (вони називаються рідкісними), вміст яких у земній корі є дуже незначним (Li, Ga, In, Tl, Au, Sc). Найменш активні метали (Au, Ag, Pt та платинові метали, Hg рідше Cu та Sn) зустрічаються у природі в т.з. **самородному стані**, але більшість металів зустрічається у вигляді сполук. Деякі метали не утворюють самостійних природних сполук (т.з. **мінералів**), а зустрічаються як домішки до сполук більш розповсюджених металів; такі метали зветься розсіяними (це Be, лантаніди). Але більшість металів (навіть рідкісних) утворюють самостійні сполуки, тобто мінерали, які спільно із порожньою породою складають руди металів.

Всі мінерали поділяють на **сольові** (карбонати, хлориди, сульфати), **силікатні** (алюмосилікатні), **оксидні** та **сульфідні**. Сольові та рідше силікатні мінерали утворюють найбільш активні метали – лужні та лужноземельні; менш активні метали (Al, Ti, Cr, Mn, Fe) здебільшого зустрічаються у природі у формі оксидних, рідше – силікатних мінералів, а досить малоактивні метали (Ag, Cu, Sn, Pb, Hg) – сульфідні мінерали.

Прикладами сольових мінералів є NaCl – кухонна (кам'яна) сіль, або галіт, KCl – сильвініт, CaF₂ – флюорит, CaCO₃ – кальцит, CaSO₄ – гіпс (безводний) тощо.

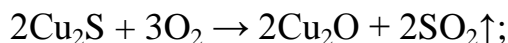
З силікатних мінералів можна відзначити K₂O·Al₂O₃·6SiO₂ – ортоклаз, оксидні мінерали: SnO₂ – касітерит, Fe₃O₄ – магнетит, MnO₂ – піролюзит, Al₂O₃ – корунд.

Сульфідні мінерали: Cu₂S – халькозин, PbS – галеніт, HgS – кіновар тощо.

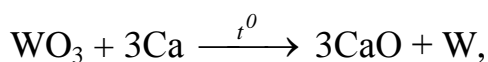
Самородні метали здебільшого видобувають, застосовуючи гравітаційні методи, тобто такі, що базуються на значній різниці питомої ваги металу та порожньої породи.

Отримання металів з мінералів є складнішим. Спочатку, проводять концентрування («збагачення») рудного мінералу, а потім хімічні процеси.

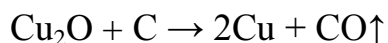
Всі хімічні процеси поділяють на **пірометалургійні** (високотемпературні) та **гідрометалургійні** (низькотемпературні, із застосуванням водних розчинів). При цьому здебільшого сульфідні мінерали попередньо обпалюють, а вже потім виділяють метал:



у пірометалургійному варіанті метал одержують відновленням оксиду більш активним металом:



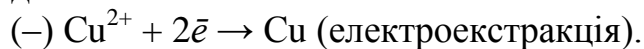
або вуглецем:



У гідрометалургійному варіанті мінерал переводять у форму солі, а потім метал отримують відновленням більш активним металом:



або електролізом на катоді:



Найбільш активні метали (лужні, лужноземельні, Be, Al, Ti) отримують електролізом розтоплених солей.

Сучасна техніка потребує металів досить високої чистоти або надвисокої чистоти. Попередня очистка деяких металів (міді зокрема) проводиться за допомогою електролізу (цей процес зветься *електрорафінування*).

Глибока очистка металів проводиться декількома методами:

а) перетоплення та перегонка у вакуумі – розділення летких (Zn) та нелетких (Fe) металів;

б) метод транспортних реакцій: забруднений метал вміщують у двозонний реактор, у низькотемпературній частині його утворюється легколетка сполука, що розкладається у високотемпературній зоні:



в) метод зонного топлення (С.Г. Пфанн, лауреат Нобелівської премії): брусок металу багато разів пропускають крізь вузьку високотемпературну зону (зону топлення). Метод базується на різній розчинності домішок у кристалічному металі та розтопі.

Лекція № 2 *s-, p-Метали*

1. Природні сполуки *s-* та *p-* металів.
2. Отримання, фізичні властивості та застосування лужноземельних металів та алюмінію.
3. Хімічні властивості лужноземельних металів та алюмінію.
4. Найважливіші сполуки лужноземельних металів та алюмінію та їх застосування.

Як ми вже зазначали, до *s*-металів відносяться такі елементи, у яких відбувається забудова *s*-підрівня зовнішнього рівня, тобто елементи головних підгруп I та II груп Періодичної системи елементів (виняток – H та He). Це так звані лужні метали (Li, Na, K, Rb, Cs, а також радіоактивний штучний елемент францій Fr), Be та лужноземельні метали (ЛЗМ): Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (радіоактивний елемент). Всі *s*-елементи є типовими металами (дещо менші металеві властивості виявляє Be), оскільки їх атоми на зовнішньому рівні містять 1 (лужні метали) або 2 (Be та лужноземельні метали) електрони. Енергія іонізації взагалі у лужноземельних металів є більшою, ніж у лужних металів і

поступово зменшується від Mg до Ba і є значно меншою, ніж у більшості інших металів. Всі ці метали є вельми активні ($\varphi^0_{Me^{2+}/Me} < -2,0V$), отже, в природі зустрічаються виключно у вигляді сполук, а саме, мінералів. Найбільш розповсюдженими і найважливішими для навколишнього середовища є такі лужноземельні метали, як магній та кальцій, вміст яких у земній корі складає, відповідно, 2,0 та 3,4%. (найважливіші мінерали магнію такі: **бішофіт** $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, **карналіт** $KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$, **магнезит** $MgCO_3$, **доломіт** $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, а для кальцію – **кальцит** $CaCO_3$ (який зустрічається у формі таких різновидів, як вапняк, крейда, мармур) (таку ж саму формулу має інша модифікація – **ісландський шпат**), **флюорит** (або плавиковий шпат) CaF_2 , **гіпс** $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, (а також **ангідрит** $CaSO_4$), **фосфорит** $Ca_3(PO_4)_2$. Зазначені метали входять також до складу цілої низки кисневих сполук алюмінію та силіцію (т.з. алюмосилікатів).

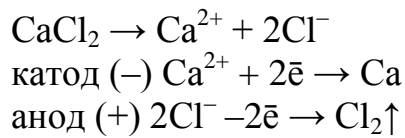
Серед *p*-елементів значну частину складають неметали (B, C, N, O, F, Si, P, Б, Cl, Ge, As, Se, Br, Te, I), інертні елементи (Ne, Ar, Kr, Xe та Rn – радіоактивний елемент), а також метали – Al та найважчі *p*-елементї. У них кількість електронів на зовнішньому рівні перевищує 2 (для Al, Ga, In, Tl – 3, для Sn, Pb – 4, для Sb, Bi – 5, а для Po, радіоактивного елемента, навіть – 6), що не є характерним для металів. Серед *p*-металів найпоширенішим та найважливішим є Al, досить давно відомі Sn, Pb, Sb, Bi, які широко застосовуються, а Ga, In, Tl відносяться до рідкісних металів. Вміст Al у земній корі дуже великий – 8,8 (5,5 ат. %) – це найпоширеніший метал; разом із силіцієм та киснем він складає алюмосилікатний кістяк земної кори. Загальна формула алюмосилікатів може бути визначеною



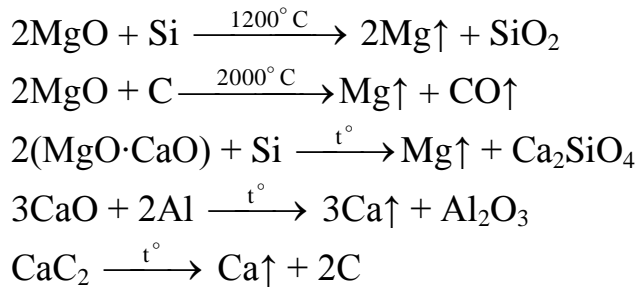
де x, y, z, m, n – змінні величини, а Me – Na, K, Me' – Mg, Ca.

Досить розповсюджені такі мінерали як **альбіт** $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, **нефелін** $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, **ортотлаз** $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, **каолініт** $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, **тальк** $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, **слюда** $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, **азбест** $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

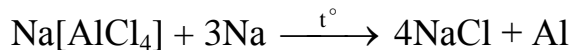
Найважливішими для видобування алюмінію мінералами є боксити (точніше, це група мінералів, що включає в себе **беміт** $Al_2O_3 \cdot H_2O$ та **гіббсит** $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), а також **корунд** Al_2O_3 та **криоліт** Na_3AlF_6 . Дуже рідко зустрічаються забарвлені форми корунду – рубін (з домішками Cr_2O_3) та сапфір (з домішками Ti_2O_3). Це відповідає тому, що алюміній є досить активним металом ($\varphi^0_{Al^{3+}/Al} < -1,66V$), хоча й значно менш активними, ніж лужні та лужноземельні метали. Лужноземельні метали, а також Be отримують методом електролізу розтопів солей, наприклад, $CaCl_2$:



Певне місце займають і пірометалургійні методи. Так, магній отримують відновленням оксидів:



Алюміній раніше (Ф. Велер) отримували відновленням комплексного хлориду $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ лужними металами:

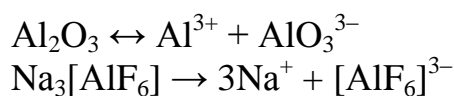


Алюміній, що отримували цим способом, потребував ретельної очистки і був надто коштовним металом (приблизно як золото); про це свідчить такий курйозний з точки зору сучасників факт, коли Д.І. Менделєєву на знак вшанування його видатних досягнень у хімії на всесвітньому конгресі хіміків у Карлсруе (Німеччина) було вручено кубок з чистого алюмінію.

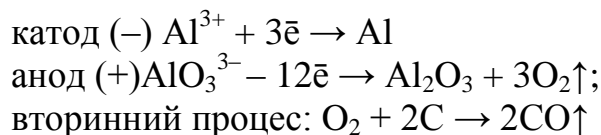
На даний час виробництво алюмінію у світі вимірюється декількома мільйонами тон, що стало можливим лише за умов різкого зростання виробництва електроенергії, оскільки єдиним став спосіб електролізу з розтопів.

Для цього мінерали алюмінію перероблюють на Al_2O_3 (глинозем), який ретельно очищують від домішок. Однак, оскільки оксид має надвисоку температуру топлення (понад 2000°C), електролізові піддають не оксид, а його розчин (~10 %) у криоліті ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) з домішками AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 (для зниження температури топлення), що дозволяє вести електроліз при $900 - 950^\circ\text{C}$.

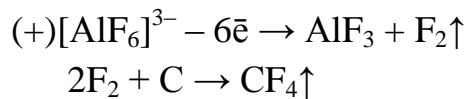
Електроліз проводять з графітовими електродами при напрузі ~ 5 В та стругові силою у $10^4 - 10^5$ А. У розтопі відбувається електролітична дисоціація, спрощену схему якої можна уявити так:



За законами розряду, на катоді розряджається іон Al^{3+} , а на аноді AlO_3^{3-} :

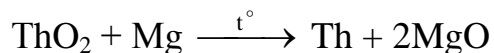


Кисень, що виділяється на аноді, окиснює графіт, і анодним продуктом є ! оксид вуглецю (що складає значні екологічні проблеми – і це окрім проблем із фторуванням при отриманні штучного криоліту). Якщо умови процесу порушуються (не вистачає Al_2O_3 , недостатній контакт електродів з розтопом), про це дуже легко дізнатися, проаналізувавши склад анодних газів; замість CO починають виділятися фтористі сполуки вуглецю через перебіг процесів:



Виробництво алюмінію є надто енергомістким (на виробництво 1 тони алюмінію витрачається 15-20 тис. *кВт-годин* електроенергії), і тому воно розвивалося у країнах з великими джерелами дешевої електроенергії (Норвегія, Канада). Як вже зазначалося, воно також супряжене із значними екологічними проблемами, і тому вчені і технологи працюють над альтернативними методами отримання алюмінію.

Всі лужноземельні метали, крім через значну активність необхідно зберігати у гасі (керосині), у той час як Be, Mg та Al вкриті захисними оксидними плівками і спеціального захисту не потребують. Ці метали є легкими; питома вага (густина) їх складає: Be – 1,85 *г/см³*, Mg – 1,74 *г/см³*, Ca – 1,54 *г/см³*, Al – 2,7 *г/см³*. Це також легкоплавкі метали (за винятком Be): для Mg – 650 °C, Ca – 850 °C, Al – 660 °C. Однак, вони є досить міцними (значно міцнішими за лужні метали), а Be за своєю міцністю не поступається легованій сталі, і тому він використовується у надтвердих і надміцних стопах (берилієва бронза тощо). Mg, хоча й має значно меншу міцність, також застосовується для виготовлення надлегких стопів, що використовуються в конструкціях літальних апаратів (планери тощо). Магній також використовується у металургії для отримання рідкісних металів (V, Be, Th, Zr, тощо), наприклад, за реакцією:

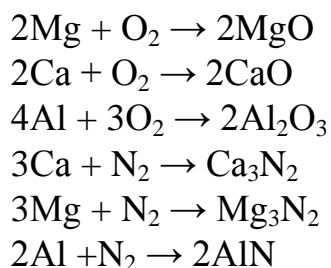


Кальцій також використовується для виготовлення деяких стопів, а також для зневоднення органічних розчинників, в металургії. Sr та Ba застосовуються у електронній техніці. Крім того, солі Ca, Sr та Ba забарвлюють полум'я (Ca в жовтогарячий, Sr – у червоний, Ba – у зелений колір), що знаходить застосування у піротехніці.

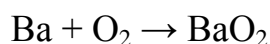
Алюміній дуже широко застосовується як в чистому вигляді, так і в стопах. Завдяки високій електропровідності Al застосовується в електротехніці (дріт), а завдяки пластичності – для виготовлення алюмінієвого листа та фольги, яка застосовується у радіотехніці (конденсатори), харчовій промисловості. Чистий Al застосовують для виготовлення дзеркал, металізованих тканин та плівок (пожежники, автомобілі), для захисту від хімічної корозії (алітування сталей виробів), металургії (алюмотермічний спосіб).

Суміш Al і Fe використовують для створення т.з. «вогняного ножа» (при підпалюванні у кисні розвивається температура понад 3500°C, що дозволяє розрізати бетонні блоки завтовшки до 3 м, і це знаходить застосування при ліквідації наслідків катастроф). Суміш Al + NH₄NO₃ (**амонал**) застосовується як вибухівка. **Піноалюміній** (густина 0,2÷0,6 *г/см³*) знаходить застосування у будівництві, особливо у сейсмонебезпечних районах. Але найбільше застосування алюміній знаходить у літакобудуванні («крилатий метал»); для цього застосовується спеціальний стоп – **дюралюміній**, який містить до 4 % Cu, по 0,5% Mg, Mn, Fe та Si, який при рівній міцності із сталлю майже у 3 рази легший за неї.

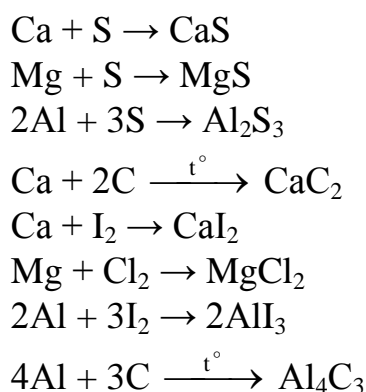
Всі лужноземельні метали, будучи вельми активними, реагують з киснем, а при підпаленні згоряють яскравим полум'ям (Mg – з виділенням УФ-променів). Al згоряє лише при сильному нагріванні; деяка частина ЛЗМ реагує із азотом повітря, утворюючи нітриди:



Sr і, особливо, Ba при взаємодії із киснем утворюють також пероксиди:



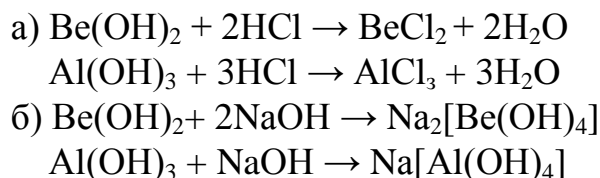
Крім кисню та азоту, зазначені метали реагують з іншими неметалами:



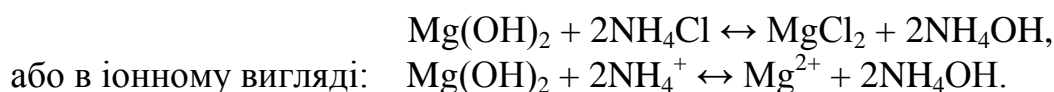
Розглянемо тепер найважливіші сполуки Be, лужноземельних металів та алюмінію.

1. Гідроксиди та оксиди.

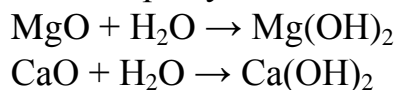
Розчинність Be(OH)₂, а також Mg(OH)₂ у воді є незначною, але помітно зростає при катіонній заміні на важчий аналог, і Ba(OH)₂ є досить добре розчинною речовиною. Be(OH)₂ має амфотерні властивості, як і Al(OH)₃, тобто вони реагують як з кислотами, так і з лугами:



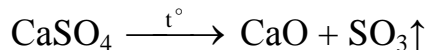
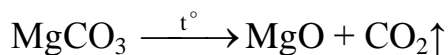
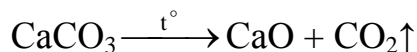
Mg(OH)₂ має слабколужні властивості, тобто реагує тільки з кислотами та забарвлює фенолфталеїн у слабкорожевий колір. Характерною особливістю є його розчинність у розчинах солей амонію:



Гідроксиди магнію та кальцію отримують з оксидів шляхом гідратації:



Остання з реакцій є сильно екзотермічною і дістала назву "гасіння вапна". В свою чергу оксиди магнію та кальцію отримують термічним розкладом («обпалом») природних мінералів:

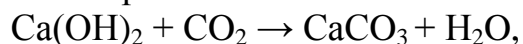


MgO називають «паленою магнезією», а CaO – «паленим (негашеним) вапном». Ці оксиди широко застосовують (особливо в металургії) як вогнетривкі матеріали. MgO також застосовують для виготовлення в'язучого матеріалу – магнезійного цементу; для цього палену магнезію замішують із концентрованим розчином MgCl₂, і при цьому відбувається реакція:

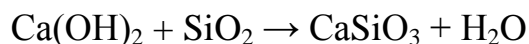


Утворюється біла міцна маса, що піддається поліруванню.

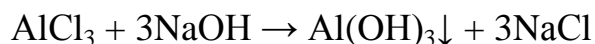
Гашене вапно, Ca(OH)₂ також широко застосовується у будівництві як в'язучий матеріал. Суть процесу зв'язування полягає у взаємодії (дуже повільній) із вуглекислим газом повітря:



а також з наповнювачем – піском:



Оксид алюмінію Al₂O₃ також застосовується як вогнетривкий матеріал (а також в лазерній техніці), але він не гідратується водою. Гідроксид алюмінію утворюється непрямим шляхом – з солей алюмінію:

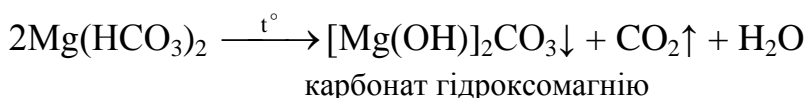


При висушуванні Al(OH)₃ утворює **алюмогель** – пористу масу, що має добрі адсорбційні властивості.

2. Солі.

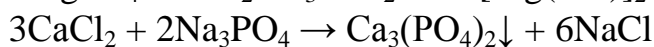
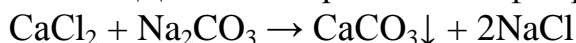
Солі магнію і кальцію є усюди в докільлі – будь то гірські породи чи природні води. Про природні мінерали Mg та Ca ми згадували. Наявність солей та Ca у воді обумовлює таку її властивість, як жорсткість (або **твердість**). Іони Mg²⁺ або Ca²⁺ не є шкідливими, але вони погіршують властивості природної води (якість звареної їжі, прання білизни, заварювання чаю тощо). Твердість води виражається у ммоль-екв (Mg²⁺ або Ca²⁺)/л. За величиною твердості природні води поділяють на м'яку (T = 0÷1,5), середню (T = 1,5 ÷ 2,7), тверду (T = 2,7 ÷ 5,4) та надтверду (понад 5,7 ммоль/л).

За природою солей Mg або Ca твердість поділяють на **сталу** (вона є обумовленою хлоридами або сульфатами) та **тимчасову** (обумовлену бікарбонатами Mg та Ca). Остання усувається кип'ятінням води:

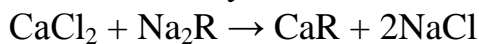


Стала жорсткість може бути усуненою *хімічними методами* (а) та методами *іонного обміну* (б) (див. «Поверхневі явища. Адсорбція»).

а) *Хімічні методи*. Додають карбонат або фосфат натрію:

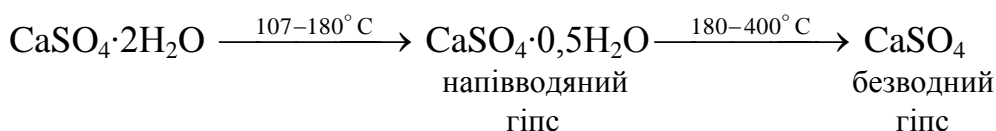


б) *Методи іонного обміну*:

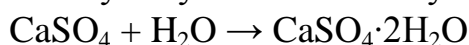


Між іншим, сполуки CaCO_3 (входять до зубного порошку) та $[\text{Mg}(\text{OH})_2]\text{CO}_3$ («біла магнезія») застосовуються у медицині.

З інших сполук кальцію треба відзначити двохводний сульфат кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс) який є основою гіпсових в'язучих матеріалів, що застосовуються у будівництві та медицині. Гіпс прожарюють, і при цьому відбувається ступеневе обезводнення:

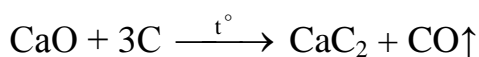


При прожарюванні за вищих температур утворюється «нерозчинна» (крупнокристалічна) форма гіпсу. Безводний та напівводний гіпс здатні приєднувати воду, на чому базується їх застосуванням як в'язучих матеріалів:

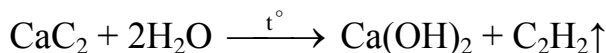


Швидкість цього процесу можна регулювати, додаючи тваринний (кістковий) клей.

Ще однією сполукою, важливою з практичної точки зору, є карбід кальцію CaC_2 , який утворюється при прожарюванні CaO з вугіллям:



Його застосовують як джерело ацетилену при автогенному різанні або зварюванні, оскільки CaC_2 легко гідролізує:



З інших практично важливих сполук відзначимо CaF_2 , який застосовується для отримання плавикової кислоти H_2F_2 , а також в металургії як флюс; CaCl_2 застосовується в медицині, а кристалева речовина – як осушувач; $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ – хлорид-гіпохлорит кальцію («хлорне вапно») використовується як дезінфікуючий засіб. Зі сполук інших ЛЗМ слід відзначити SrS , BaS (а також CaS), які застосовуються як люмінофори для кінескопів телевізорів, терміналів комп'ютерів, а також BaSO_4 як рентгенодіагностичну речовину. Слід відзначити, що солі (розчинні) Be , Sr та Ba є отруйними.

Найважливішими солями алюмінію є AlCl_3 , який широко застосовується в органічному синтезі, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (металургія алюмінію, а також оптика), і особливо сульфатні солі: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ і $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

(алюмокалієвий галун), які широко застосовуються для очищення води (коагулянт), виготовлення паперу, дубіння шкір, нанесення барвників на тканини тощо.

Лекція № 3 ***d*-Метали**

1. Розповсюдженість *d*-металів у природі.
2. Отримання, фізичні властивості і застосування *d*-металів (Ti, Cr, Mn, Fe).
3. Хімічні властивості *d*-металів.
4. Характерні реакції сполук *d*-металів.
5. Застосування сполук *d*-металів.

До *d*-металів відносяться елементи, у яких відбувається забудова *d*-підрівня атомів. Це елементи побічних підгруп I-VIII груп Періодичної системи елементів. Оскільки на зовнішньому рівні цих елементів міститься 2 (рідше 1) електрона, то всі вони виявляють металеві властивості. Але наявність «валентного» *d*-підрівня обумовлює певні особливості цих елементів:

а) відносно високі або дуже високі температури топлення (серед *d*-металів тільки Ag можна вважати легкоплавким, решта є важкотопкі метали), що обумовлено наявністю ковалентних (*d-d*) зв'язків, окрім металевого;

б) змінна валентність (полівалентність), причому виявлення неметалевих властивостей у найвищих валентних станах;

в) різноманітне забарвлення сполук (сполуки *s*-, *p*-металів є здебільшого безбарвними);

г) схильність до утворення комплексних сполук.

Ми розглянемо найважливіші з практичної точки зору *d*-метали: Ti, Cr, Mn, Fe. Вони входять, відповідно, до IV, VI, VII, VIII груп Періодичної системи, є досить або дуже розповсюджені у природі, а вони самі або їх сполуки широко застосовують у практиці. Усі ці метали – середньої активності (Ti і Mn є дещо активніші). Тому, вони зустрічаються у природі переважно у вигляді оксидних мінералів. Вміст Ti у земній корі складає 0,6 мас. %, Cr – 0,006 %, Mn – 0,08 %, а залізо (Fe) займає друге місце за розповсюдженістю у земній корі (4-5 %), поступаючись лише алюмінію. (Між пішим, залізо, а також Co, Ni та платинові метали, як вважають, складають ядро Землі).

Мінерали Ti: TiO_2 – рутил, $FeTiO_3$ – ільменіт, $FeTiO_3 \cdot xFe_3O_4$ – титаномagnetит.

Мінерали Cr: хромистий залізняк $FeCr_2O_4$.

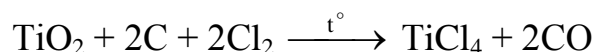
Мінерали Mn: MnO_2 – піролюзит, Mn_2O_3 – брауніт, Mn_3O_4 – гаусманіт.

Мінерали Fe: Fe_3O_4 – магнетит, Fe_2O_3 – гематит, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ – лімонит. Є також і сульфідні мінерали.

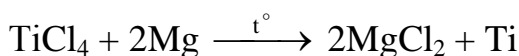
Зазначені *d*-метали отримують переважно методами пірометалургії (Cr і Mn – також електролізом розчинів).

Отримання Ті відбувається у дві стадії:

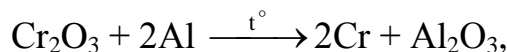
а. Хлорування TiO_2 :



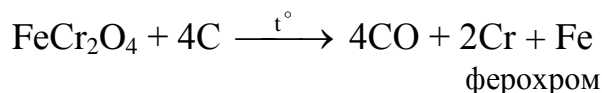
б. Відновлення за допомогою магнію:



Хром отримують або у чистому вигляді після переробки мінералу на Cr_2O_3 :

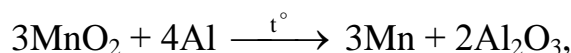


або прямим відновленням мінералу вугіллям у вигляді сплаву:

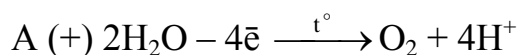
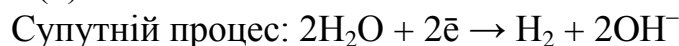
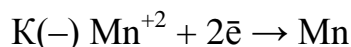


Хром також отримують електролізом розчину Na_2CrO_4 ; при цьому виділяється також водень, і тому метал потребує наступного перетоплення у вакуумі, аби позбутися розчиненого водню.

Манган отримують відновленням піролюзиту алюмінієм (ступеневий процес):

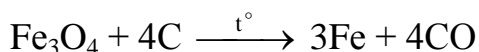


або електролізом розчину MnSO_4 (який отримують переробкою мінералів) за схемою:

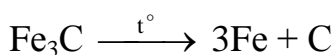
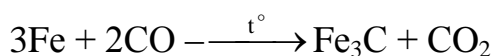
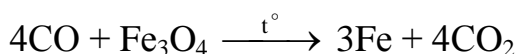
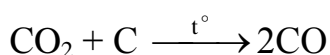
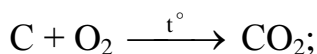


Отриманий за останнім методом манган, як і у випадку Cr, потребує наступного вакуумного перетоплення.

Залізо свого часу отримували відновленням за допомогою вугілля (карботермічний метод):



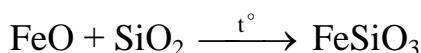
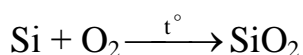
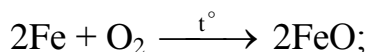
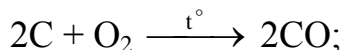
Метал відокремлювали від вугілля проковкою. Із винайденням коксу, що дозволяє розвивати значно більші температури, ніж вугілля, метод суттєво змінився. На першій стадії (доменний процес) отримують стоп заліза з вуглицем (3-6 %), що називається чавуном:



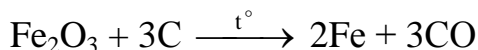
В залежності від швидкості охолодження отримують **білий** (швидкі охолодження) чавун, який йде на переробку в сталь, або **сірий** чавун (повільне охолодження), який застосовують для лиття.

Сталь – також стоп заліза з вуглецем, але з меншим вмістом останнього (до 1,7 % С), отримують з чавуну переробкою за **конверторним** або **мартеновським** методами.

За першим варіантом вміст вуглецю у чавуні зменшують, продуваючи крізь розтоплений чавун повітря або кисень:



За мартенівським методом (більш повільним варіантом) роль кисню для відняття вуглецю відіграють залізна руда або іржа з металобрухту:



В залежності від вмісту вуглецю сталі бувають м'які (до 0,2 % С) і тверді (до 1,7 %).

Дуже часто до сталей додають різні домішки (Mn, Cr, V, W, Co, Ni), і такі сталі мають особливі властивості і називаються легованими.

Всі зазначені метали є, за винятком Ті, важкими; їх густина складає: Ті – 4,5 г/см³, Cr – 6,2 г/см³, Mn – 7,2 г/см³, Fe – 7,86 г/см³.

Всі метали є важкотопкими, оскільки їх температури топлення такі: Ті – 1668°C, Cr – 1850°C, Mn – 1247°C, Fe – 1539°C.

За своєю міцністю Ті не поступається легованим сталям; крім того, він має дуже значну стійкість до корозії – не кородує у морській воді, азотній кислоті, “царській горілці”, що обумовлено наявністю на його поверхні тонкого, але щільного і міцного шару оксиду (TiO₂). Ці властивості обумовили його використання у хімічній промисловості, ракетобудуванні, літакобудуванні. Хром має також високу міцність та стійкість до корозії, і тому застосовується для виготовлення неіржавіючих сталей та нанесення декоративних антикорозійних покриттів. Стопи хрому з алюмінієм (**хромаль**), нікелем (**ніхром**) застосовуються у електронагрівальних приладах.

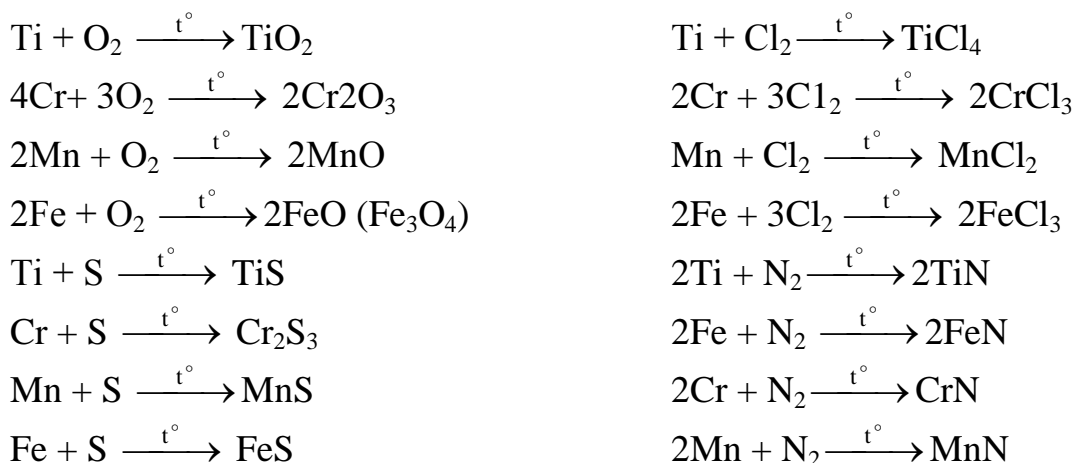
Манган є твердим і міцним, але надто крихким металом, і тому застосовується лише у стопах: леговані сталі, константан, дюралюміній, манганеві бронзи тощо.

Чисте залізо має феромагнітні властивості і майже не кородує; застосовується лише як хімічний реактив. Чавун та сталь дуже широко використовуються як найважливіші конструкційні матеріали.

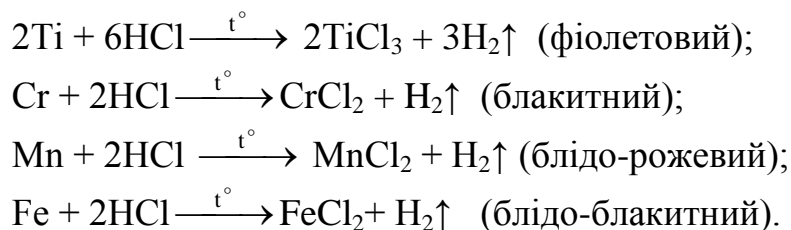
Як ми вже зазначали, всі *d*-метали є металами середньої активності, їх електродні потенціали складають:

$$\varphi^0_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = -1,63\text{В}, \quad \varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440\text{В}, \quad \varphi^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,75\text{В}, \quad \varphi^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18\text{В}.$$

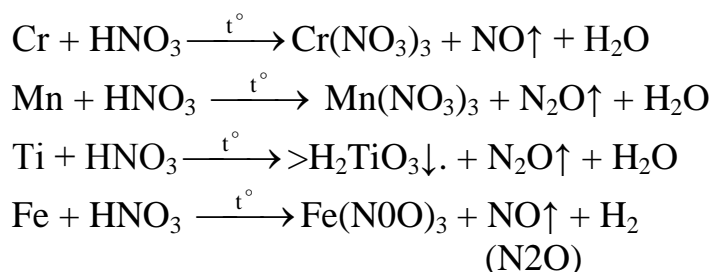
Тому вони реагують з неметалами (якщо враховувати оксидну плівку на поверхні) лише при нагріванні:



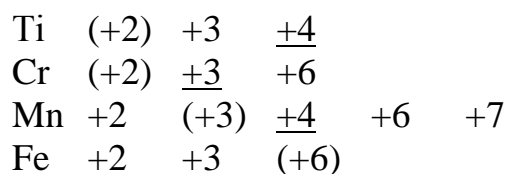
Оскільки у всіх металів $\varphi_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 < 0\text{В}$, то вони досить легко (особливо у подрібненому стані) реагують з кислотами-неокисниками, утворюючи сполуки у найнижчих ступенях окиснення (не враховуючи 0), тобто 2 (крім Ті):



Кислоти-окисники здебільшого на холоді пасивують ці метали: вони вкриваються ще товстішим захисним оксидним шаром; але при нагріванні починається взаємодія:

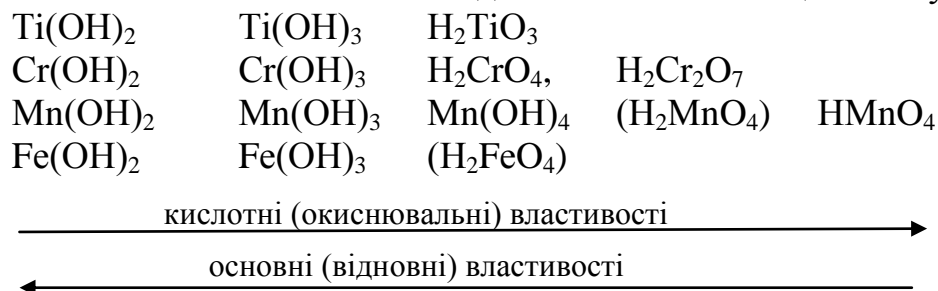


Взагалі, електронні формули зовнішнього рівня та попереднього d-підрівня мають вигляд: Ті $4s^23d^2$, Cr $3d^54s^1$, Mn $3d^54s^2$, Fe $4s^23d^6$. Тому для кожного з цих елементів найвищий ступень окиснення і валентність відповідають номерові групи: Ті (IV), Cr (VI), Mn (VII). Виняток становить залізо, найвищий ступінь окиснення якого складає (+6) (і той надто є нестійкий). А в цілому ступені окиснення зазначених елементів становлять (у їх сполуках):



У дужках позначені найменш стійкі, а підкреслені найбільш стабільні ступені окиснення у звичайних умовах.

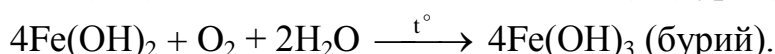
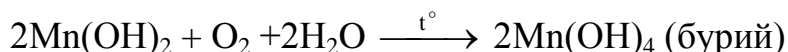
Отже, ми бачимо деяку подібність між Cr і Fe. При зростанні ступеня окиснення зліва направо посилюються кислотні та послаблюються основні властивості оксидів і гідроксидів одного й того ж елемента; аналогічним чином зростають окиснювальні і послаблюються відновні властивості цих сполук:



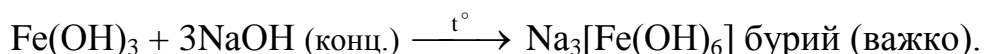
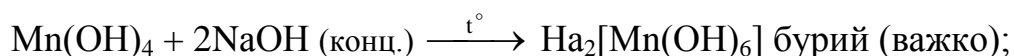
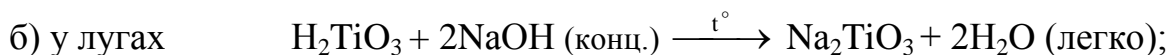
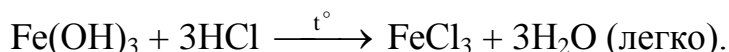
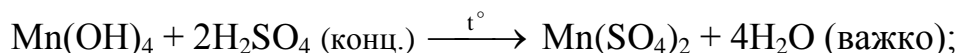
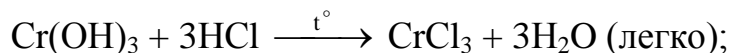
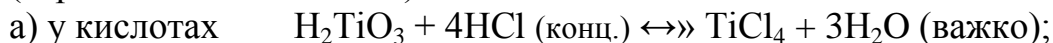
Так, Ti(OH)₂; Ti(OH)₃; Mn(OH)₂; Mn(OH)₃; Cr(OH)₂; Fe(OH)₂ мають тільки основні властивості і є відновниками (сильними); H₂CrO₄, (H₂MnO₄), HMnO₄, (H₂FeO₄) є більш-менш сильними кислотами (HMnO₄ – одна з найсильніших кислот) і сильними окисниками; H₂TiO₃, Cr(OH)₃, Mn(OH)₄, та Fe(OH)₃ є амфотерними гідроксидами з більш (H₂TiO₃), або менш (Fe(OH)₃) вираженими кислотними властивостями і невиразними окиснювально-відновними характеристиками. Основи та амфотерні гідроксиди є малорозчинними у воді, у той час як кислоти добре розчиняються. Так, основні гідроксиди реагують лише з кислотами:



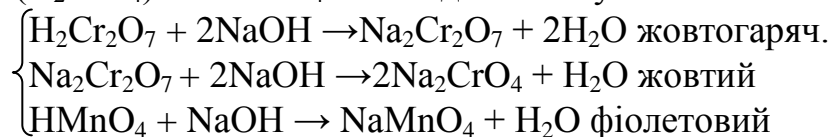
Вони легко окиснюються навіть киснем повітря при збовтуванні:



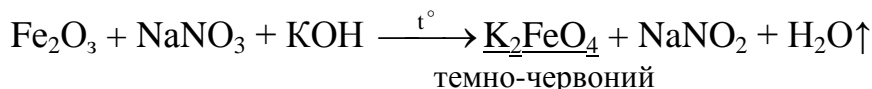
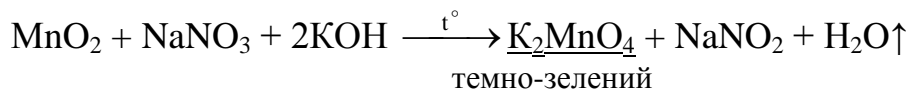
У той же час амфотерні гідроксиди розчиняються і у кислотах, і у лугах (із різною інтенсивністю):



$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (H_2CrO_4) та HMnO_4 взаємодіють із лугами:



Кислоти H_2MnO_4 і H_2FeO_4 є дуже нестійкими, і їхні соли (манганати і ферати) отримують непрямими методами – окисненням оксидів відповідних металів дуже сильними окисниками у сильнолужному середовищі (розтоп лугів):



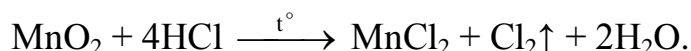
Манганати є досить нестійкими сполуками, і в нейтральному (а тим більш у кислому) середовищі диспропорціонують:



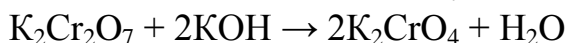
При цьому випадає бурий осад, а розчин забарвлюється у рожевий колір. Ферати ще менш стійкі і є дуже сильними окисниками (сильніші, ніж KMnO_4).

Окиснювально-відновні властивості сполук корелюють з кислотно-основними властивостями.

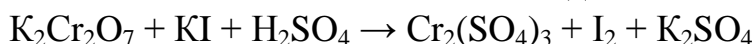
Так, MnO_2 може виступати і як окисник:



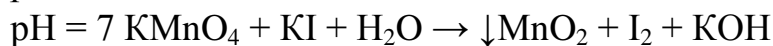
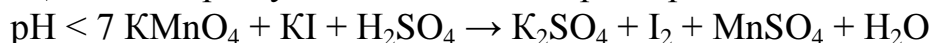
Слід відзначити, що хромати і біхромати можуть переходити один в одне в залежності від pH середовища:



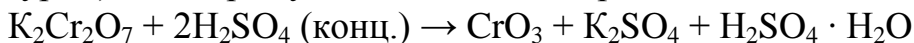
Біхромат виявляє свої окиснювальні властивості здебільшого у кислому середовищі:



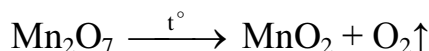
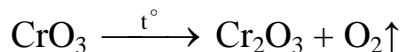
Ще чіткіше реагує в залежності від pH середовища KMnO_4 :



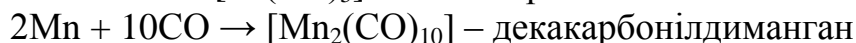
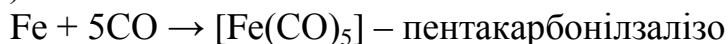
Дуже сильними окисниками є ангідриди кислот – CrO_3 (темно-червоний) та Mn_2O_7 (зелено-бурій), які отримують дією концентрованої H_2SO_4 на відповідні соли:



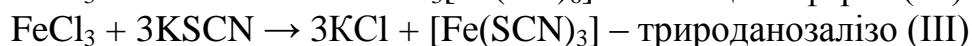
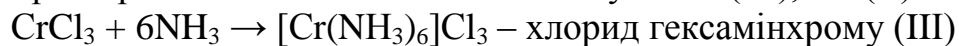
при доторканні цих оксидів з органічними речовинами (наприклад, спиртом) вони спалахують, іноді з вибухом. Те ж саме відбувається при нагріванні:



Як ми вже зазначали, *d*-елементи дуже схильні до утворення комплексних сполук. Так, зокрема, манган і залізо утворюють комплексні сполуки у ступені окиснення (0):

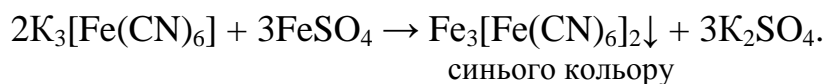
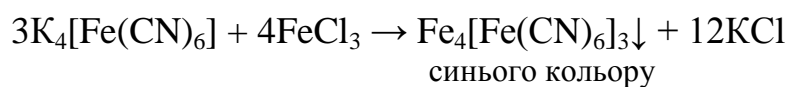


Ще характернішими є комплексні сполуки Cr(III), Fe(II) і особливо Fe(III):



червоного кольору

Комплексні сполуки $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ є реактивами на, відповідно, іони Fe^{3+} і Fe^{2+} :



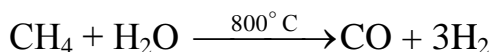
Лекція № 4

Газоподібні неметали (H, O, N)

1. Розповсюдженість у природі
2. Фізичні і хімічні властивості
3. Найважливіші сполуки, їх властивості.

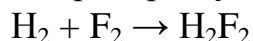
Неметали – це *p*-елементи III (B) – VII груп. Неметали, на відміну від металів, не мають загальних властивостей – ні фізичних, ні хімічних. Це пов'язане із різноманітністю кристалічних структур – від молекулярних до ковалентних або, навіть, напівметалевих: C (графіт), Av – напівметалеві, (у металів – тільки металева структура). Крім того, неметали виявляють властивості як окисників (щодо металів), так і відновників (щодо інших неметалів). Багато неметалів (H, O, N), галогени (F, Cl) є газоподібними речовинами, Br – у вигляді рідини, а B, S, P, C, Si, Se, Te, As, Ge – це тверді речовини. Ми розглянемо найважливіших представників газоподібних (H, O, N) і твердих (S, C, Si) неметалів.

Водень (H) – найлегший серед усіх елементів – є найрозповсюдженішим елементом у Всесвіті. Значна частина Сонця, Юпітеру, Сатурну – водень. Досить багато (1 мас. %, або 17 ат. %) водню міститься у земній корі: у воді, мінералах, нафті, природному газі, живих організмах та їх залишках. У вільному вигляді у природі його небагато. У великих кількостях у промисловості його отримують шляхом конверсії метану:

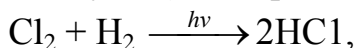


або електролізом розчинів кислот, солей. H_2 – це газ з дуже низькими температурами кипіння (-235°C) та топлення (-259°C).

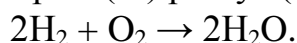
Дуже широко застосовується – для синтезу NH_3 , HCl , гідрогенізації жирів тощо. Внаслідок наявності міцних зв'язків $\text{H} - \text{H}$ у молекулярному вигляді водень є досить малоактивним, у темряві реагує лише із фтором:



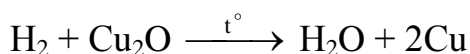
При освітленні реагує (із вибухом) з хлором:



А при нагріванні або з каталізатором (Pt) реагує (з вибухом) з із киснем:



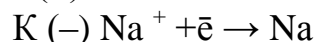
Взагалі із більшістю неметалів водень поводить себе як відновник, наприклад:



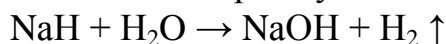
При взаємодії з активними металами водень виявляє властивості окисника:



Гідриди активних металів мають іонну кристалічну структуру. При електролізі їх розтопів H_2 виділяється на аноді (!): $\text{A} (+) 2\text{H}^+ - 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$

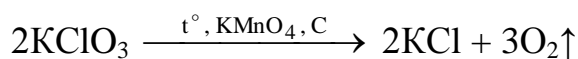


Водою гідриди металів миттєво гідролізуються:



Гідриди p -металів (GaH_3 , AlH_3) мають ковалентну структуру, а d - і f -металів (ScH_{2+x}) – металеву. Леткі гідриди деяких p -металів (SbH_3 , SnH_4) мають молекулярну структуру і дуже нестійкі.

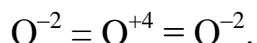
Кисень (O) – найпоширеніший елемент земної кори (54 мас. %). Атмосфера містить 23 %, вода – 89 %, пісок – 53 %, глина – 56 мас. % O тощо; з цієї кількості лише 0,1% складає вільний кисень (O_2) у атмосфері та у воді у розчиненому стані. Розчинність O_2 у воді складає 3 об'єми O_2 на 100 об'ємів води (при 20°C). У промислових масштабах кисень отримують ректифікацією рідкого повітря. Деяка кількість отримується електролізом водних розчинів лугів або солей (на аноді), а також розкладом хлорату або перманганату калію:



Елемент O існує у формі двох простих речовин – кисню O_2 і озону O_3 . Кисень – це безбарвний газ або блакитна рідина; $t_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$, $t_{\text{топл}} = -219^\circ\text{C}$. Рідкий кисень притягується магнітом, що свідчить про наявність неспарованих електронів у молекулі O_2 . Кисень є важливою речовиною у життєвій діяльності рослин та тварин, широко використовується у промисловості (металургії, різанні металів тощо).

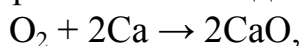
Інша модифікація кисню – **озон** (o_3 – "пахучий"); це газ блакитного кольору або темно-синя рідина (переходить при -110°C , $t_{\text{топл}} = -192^\circ\text{C}$). Має

характерний запах, дуже отруйний. Утворюється при грозових розрядах або під дією іонізуючого випромінювання за ендотермічною реакцією: $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$, і тому є дуже нестійкий: легко вибухає або просто розкладається. Власне, це є оксид кисню:

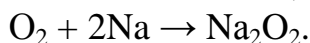


Має дуже велике значення озоновий шар у верхній частині атмосфери, оскільки він захищає усе живе від жорсткого УФ випромінювання Сонця. Але оксиди азоту, вуглецю, фреони руйнують цей шар, що становить екологічну небезпеку (озонові діри). Озон застосовують для очищення вод від мікробів та шкідливих форм життя.

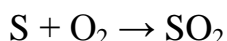
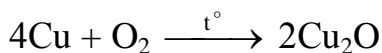
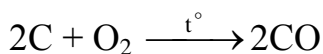
Хімічні властивості кисню і озону різко відрізняються. Кисень реагує при звичайній температурі лише з найбільш активними металами – лужними та лужноземельними, утворюючи як оксиди:



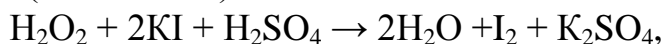
так і пероксиди:



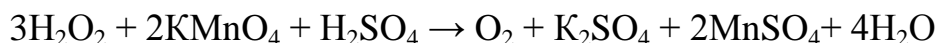
При нагріванні реагує з багатьма металами та неметалами (за винятком Ag, Au, Pt галогенів та інертних елементів).



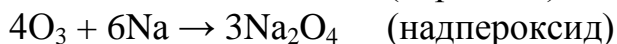
Оксиди – це окремих великий клас сполук. А от пероксиди – це солі слабкої кислоти – пероксиду водню H_2O_2 ; в них є зв'язок – O – O –, і тому формальний ступінь окиснення O у пероксидах дорівнює –1. H_2O_2 може виступати як окисник (найчастіше):



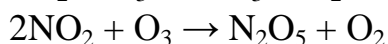
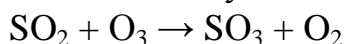
так і відновник – щодо сильних окисників:



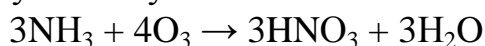
Озон є значно активніший хімічно; за звичайних умов він окислює метали у оксиди, пероксиди або озоніди (за винятком Au, Pt, Ir):



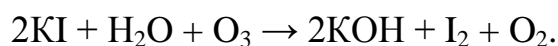
Оксиди неметалів він окиснює у вищі оксиди:



Амоніак – у азотну кислоту:

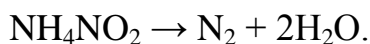


KI окиснюється до I_2 , що використовується для виявлення найменших домішок O_3 у повітрі:



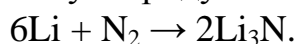
Азот (N) за розповсюдженістю у Всесвіті займає четверте місце – за H, He та O. Вміст азоту у земній корі є відносно невеликим – лише 0,03%. Основна його маса входить до складу атмосфери, вміст якого складає 78,1% (або 75,6 мас. %); деяка кількість його входить до складу літосфери (твердої оболонки) – у вигляді мінералів $NaNO_3$, KNO_3 (селітри), а також – живих організмів, гумусу ґрунту.

У повітрі міст він міститься у формі NH_3 , NO_2 . У вільному вигляді він знаходиться у формі молекул N_2 , в яких атоми зв'язані дуже міцними потрійними зв'язками $N \equiv N$ ($E_0 = 940$ кДж/моль); навіть при $3000^\circ C$ лише 1/1000 усіх молекул розкладається на атоми. Азот має низькі температури кипіння ($-196^\circ C$) та топлення ($-210^\circ C$); його отримують методом ректифікації рідкого повітря. Досить погано розчиняється у воді (2 об'єми на 100 об'ємів води). В лабораторних умовах деяка кількість азоту може бути отримана за реакцією:

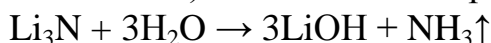


Основна кількість азоту використовується для отримання амоніаку, а також для створення інертної атмосфери.

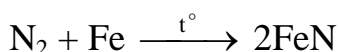
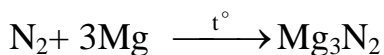
Азот є досить інертною речовиною і за звичайних умов реагує лише із Li, утворюючи на поверхні плівку нітриду літію:



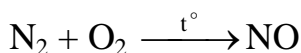
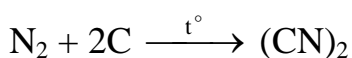
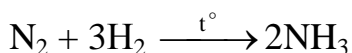
Він (як і нітриди інших металів) досить легко гідролізується:



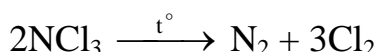
При високих температурах реагує з багатьма металами:



та неметалами:

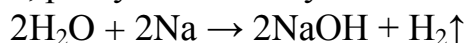


Азот безпосередньо не реагує з сіркою та галогенами, хоча їх сполуки відомі. В усіх сполуках, крім сполук з O та F, азот виявляє негативний ступінь окислення, тому NCl_3 , NBr , та NI_3 слід називати нітридами, а не галогенідами; вони є ендотермічними (нестійкими) сполуками і розкладаються з **вибухом**:

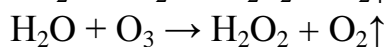
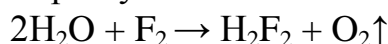


Головною сполукою H і O є вода, властивості якої досить детально висвітлювалися. Додамо лише деякі додаткові відомості. У рідкому стані (а також у льоді) існує система водневих зв'язків, отже, не окремі молекули H_2O , а асоціати $(H_2O)_n$, де $n = 2 - 8$ в залежності від температури, а молекули – лише в парі. Руйнування системи зв'язків призводить до аномалій фізичних

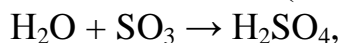
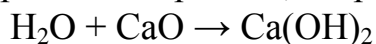
властивостей води: $\rho_{\text{рід}} > \rho_{\text{льоду}}$, наявність $\rho_{\text{мкс}}$. при 4°C , висока теплоємність тощо. Вода – слабкий окисник, реагує лише із дуже активними металами:



Вона є слабкий відновником: реагує лише із сильними окисниками (F_2 , O_3):



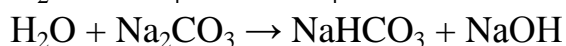
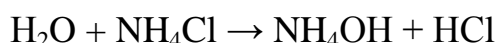
Більш схильною вода є до реакцій гідратації, зокрема оксидів:



комплексоутворення:



та гідролізу:



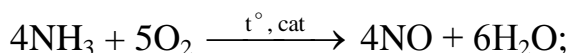
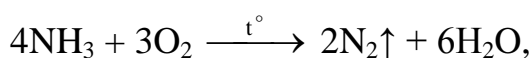
У випадку N розглянемо як найважливіші сполуки амоніак (NH_3) та кисневі сполуки – оксиди та кислоти. Амоніак дуже широко застосовується у промисловості. Ця сильнополярна речовина, у рідкому стані є система водневих зв'язків, і тому він має всі аномалії води: досить високі температури кипіння та топлення ($-33,3^{\circ}\text{C}$, $-77,8^{\circ}\text{C}$), високу теплоємність. У рідкому аміаку легко розчиняються полярні і іонні речовини (солі), а також лужні і лужноземельні метали. Сам амоніак дуже добре розчиняється у воді (при 20°C – 700 об'ємів NH_3 на 1 об'єм води) за рахунок утворення системи водневих зв'язків, і при низьких температурах можна виділити гідрати $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вони іонізовані у незначній мірі:



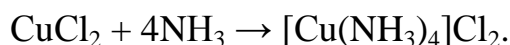
Із кислотами утворює солі:



за рахунок утворення донорно-акцепторного зв'язку. Амоніак легко реагує з окисниками, зокрема – з киснем:



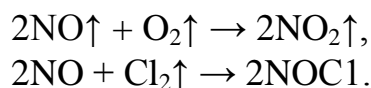
завдяки наявності неподіленої пари електронів в молекулі амоніак вступає в реакцію комплексоутворення:



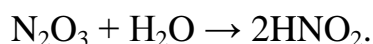
У промисловості амоніак отримують синтезом з азоту та водню при P приблизно 1000 атм., температурі $400 - 500^{\circ}\text{C}$ у присутності заліза.

У гідразині (N_2H_4) та гідроксиламіні (NH_2OH) азот виявляє ступені окиснення (-2) та (-1) .

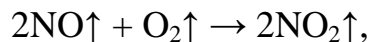
Азот утворює 5 оксидів: закис азоту N_2O та NO (окис азоту), які є індиферентними. N_2O застосовується у хірургії (наркоз). NO легко окиснюється:



N_2O_3 – блакитна рідина, дуже нестійка речовина, з водою утворює азотисту кислоту:



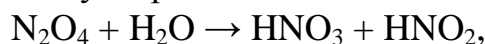
NO_2 – бурий газ, дуже отруйний, легко утворюється за реакцією:



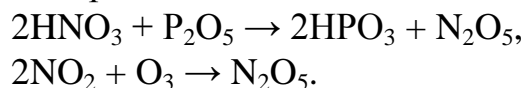
оксиди NO та NO_2 створюють багато екологічних проблем у великих промислових центрах. NO_2 при охолодженні димеризується:



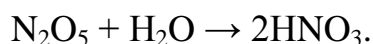
N_2O_4 при взаємодії з водою утворює 2 кислоти:



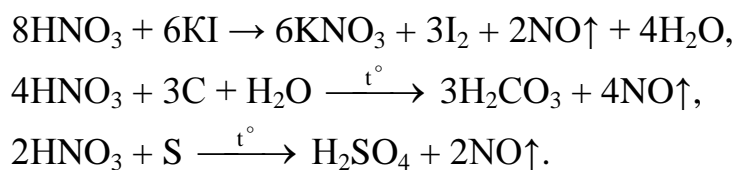
N_2O_5 – азотний ангідрид – біла кристалічна речовина, дуже легко розкладається на NO_2 та O_2 . Отримують за реакціями:



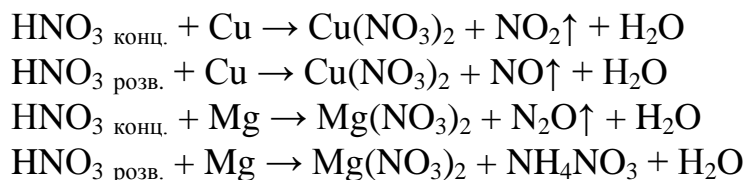
Це – кислотний оксид:



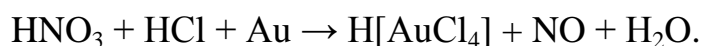
Азотна кислота у концентрованому вигляді (96-98%) є дуже нестійкою, має температуру кипіння 86°C . Дуже важливий промисловий продукт. Є сильним окисником:



Характер взаємодії з металами залежить від концентрації кислоти та активності металу. Так, Fe , Cr , Al пасивуються концентрованою HNO_3 , а Au та Pt зовсім з нею не реагують. Взагалі, чим розведеніша ця кислота і чим активніший метал, тим глибше відновлення:



Суміш $3\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ("царська водка") розчиняє навіть золото:



Лекція №5

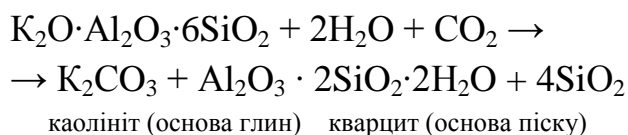
Кристалеві неметали (металоїди C, S, Si)

1. Розповсюдженість у природі.
2. Форми простих сполук, структура і фізичні властивості.
3. Хімічні властивості.
4. Найважливіші сполуки.

Вуглець, силіцій, а також германій, олово і свинець складають головну підгрупу четвертої групи Періодичної системи. Останні два елементи – метали, решта – неметали. На зовнішньому рівні ($ns^2 np^2$) розташовані 4 електрона, отже неметалеві властивості не дуже виразні.

Вміст вуглецю у земній корі не є надто значним (0,01%), але його значення для життя на Землі є надзвичайно великим. В основному – це мінерали: кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , доломіт $(\text{Mg, Ca})\text{CO}_3$, сода Na_2CO_3 , вуглекислий газ CO_2 (до 0,03% у атмосфері), природні горючі копалини (вугілля, нафта, газ, торф тощо). Незначна частина C знаходиться у вигляді простих речовин: графіту (досить часто) та алмазу (дуже рідко).

Силіцій – це другий (після O) за розповсюдженістю елемент земної кори – понад 27%, і разом із киснем він є основою твердої оболонки Землі – літосфери. Зустрічається винятково у вигляді мінералів: SiO_2 (кварцит) та різноманітних силікатів та алюмосилікатів. Останні підрозділяються на мінерали із *гратчастою* (просторовою) кристалічною структурою (ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), із *шаруватою* структурою (каолінит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та волокнистою структурою (азбест $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). У природі постійно відбувається вивітрювання гірських порід, в основному гратчастого типу та перетворення їх на інші сполуки, наприклад:



Сірка є аналогом кисню і разом з Te та Se складає сімейство *халькогенів*. Оскільки на зовнішньому рівні ($3s^2 3p^4$) міститься 6 електронів, S виявляє виразні властивості неметалу. Елемент сірка (санскритською "сіра" значить "світло-жовтий") відомий з давніх часів і служив як філософський символ.

За своєю розповсюдженістю сірка (0,03%) значно поступається кисню і силіцію, але вважається вельми розповсюдженим елементом, зустрічається у вигляді вільної сірки, а також різноманітних мінералів: сульфідних (пірит FeS_2 , халькозин Cu_2S , галеніт PbS тощо) та сульфатних ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – мірабіліт,

гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а також, як супутнього до природного газу – H_2S (сірководень).

Вільний вуглець видобувають у вигляді графіту та алмазу. Це дві різні алотропні модифікації вуглецю.

◆ **Графіт** – темно-сіра речовина з металевим блиском, м'яка, але крихка, має дуже високу електропровідність і $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$. Має дуже високу температуру топлення (приблизно 3800°C при $p = 100 \text{ атм.}$). Має змішану – ковалентно-металево-молекулярно шарувату кристалічну структуру. У кожному шарі атоми С зв'язані ковалентними зв'язками; а між шарами – металеві і молекулярні зв'язки.

◆ **Алмаз** – інша модифікація вуглецю, має ковалентні структуру і за своїми властивостями цілковито відрізняється від графіту: це прозора, дуже тверда речовина, не проводить електричного струму (хоча має дуже велику теплопровідність), $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$.

При нагріванні до 2000°C алмаз переходить у графіт; зворотній процес є можливим при дуже високих тисках (десятки тисяч атмосфер).

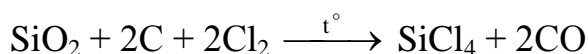
Графіт застосовують як матеріал тиглів та електродів у металургії та електротранспорті, а також у атомній енергетиці.

80% усіх алмазів застосовують у промисловості (нафторозвідка та її видобування, машинобудування та металообробка), і лише 20% – у ювелірній промисловості. Найбільший з алмазів – "Куллінан" мав вагу 3100 карат ($>600 \text{ г}$). Зараз для промислових цілей застосовують синтетичні алмази.

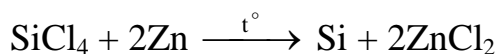
◆ **Карбін** – ще одна штучна модифікація карбона з волокнистою кристалічною структурою.

Силіцій отримують пірометалургійним методом у дві стадії:

а) відновне хлорування SiO_2 :

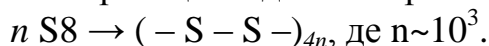


б) відновлення:



Глибоку очистку силіцію проводять методом зонного топлення. Кристалічний силіцій – це речовина сірого кольору із сталевим блиском, тверда, крихка; температура топлення дорівнює 1410°C , $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$. Має ковалентну (атомну) кристалічну структуру, аналогічну алмазові. Дуже чистий силіцій (напівпровідникової чистоти) має дуже низьку електропровідність, яка різко зростає із підвищенням температури, під дією домішок та іонізуючого випромінювання. Ці так звані напівпровідникові властивості викликали дуже широке використання силіцію у напівпровідниковій та електронній техніці. Силіцій також застосовується у металургії – як легуюча домішка, а також для отримання деяких металів.

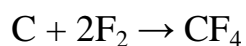
Вільну сірку отримують з самородних копалень, а також розкладом H_2S , піриту. У першому варіанті під землю закачують перегріту водяну пару, сірка топиться і витискується на поверхню. Сірка існує у вигляді декількох алотропних модифікацій, які розрізняються як кількістю атомів у молекулі, так і типом кристалічної ґратки. Сталою за звичайних умов модифікацією є ромбічна сірка, що має молекулярну кристалічну структуру, основу якої складають кільцеподібні молекули S_8 (у вигляді корони). Температура топлення є досить низькою (119°C), температура кипіння – 445°C , $\rho = 2,1 \text{ г/см}^3$, лимонно-жовта, дуже крихка речовина, легко електризується при розтиранні. При нагріванні до 180°C розтоплена сірка набуває вигляду темно-червоної в'язкої маси, а при більш високій температурі (понад 250°C) стає знову рухливою рідиною. Це пояснюється процесами полімеризації та деполімеризації:



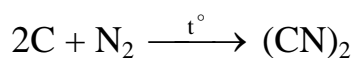
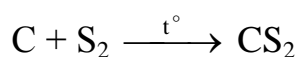
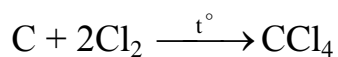
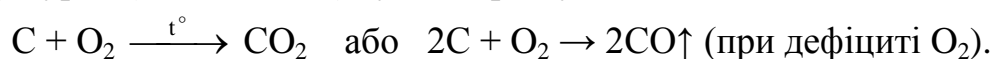
При різкому охолодженні в'язкої маси (виливанні у воду) отримуємо пластичну сірку, що нагадує гумку. Кипить сірка у вигляді молекул S_8 , але при нагріванні пари відбувається поступове зменшення кількості атомів в молекулі, і при $t > 1500^\circ\text{C}$ пара є моноатомною.

Сірка широко застосовується в промисловості: для отримання сірчаної кислоти, гуми, у медицині, сільському господарстві тощо.

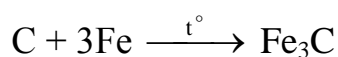
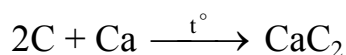
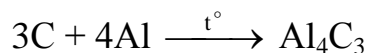
Хімічні властивості усіх трьох неметалів суттєво розрізняються. Усі модифікації вуглецю є досить інертними хімічно завдяки високій міцності зв'язків $\text{C}-\text{C}$; так, навіть із фтором графіт починає реагувати лише при нагріванні до 400°C :



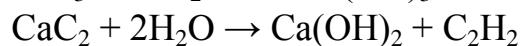
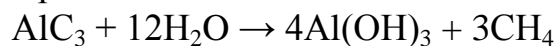
При вищих температурах (понад 600°C) вуглець реагує з неметалами:



При ще вищих температурах вуглець вступає у взаємодію з багатьма металами:

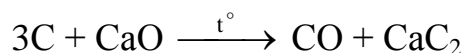
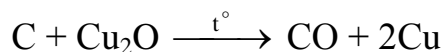


Між іншим, карбіди алюмінію та кальцію легко гідролізуються:

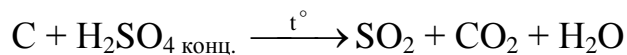
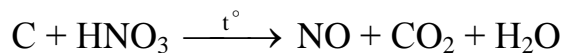


До речі, останній процес широко застосовується для отримання ацетилену для зварювання та різання металів.

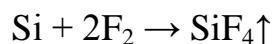
Вуглець взаємодіє також з оксидами металів:



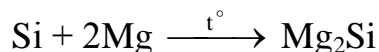
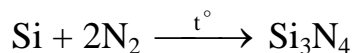
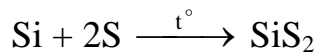
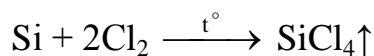
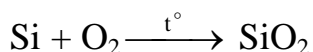
З кислотами-неокисниками та лугами вуглець не реагує; кислоти-окисники окислюють вуглець (у дрібнодисперсному стані, при нагріванні):



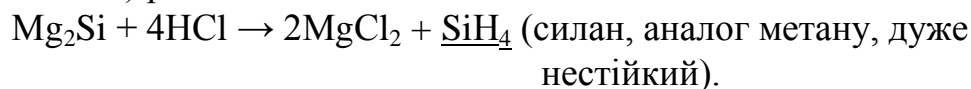
Силіцій є дещо активніший. Так, із фтором він реагує вже при кімнатній температурі:



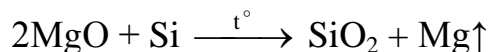
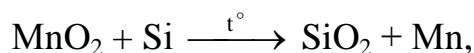
При високій температурі у дрібнодисперсному стані реагує з неметалами та металами:



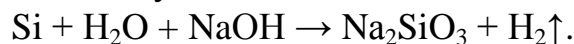
Останній (силіцид магнію) розкладається кислотами:



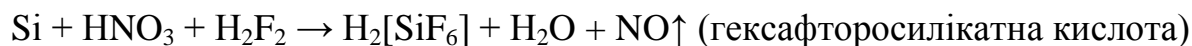
Силіцій відновлює багато металів з їх оксидів при високій температурі:



реагує з водним розчином лугів:



З жодною із кислот (окремо) не реагує, лише з сумішшю кислот ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{F}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$):

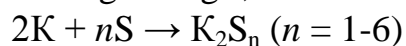
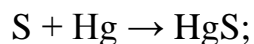


Сірка, як і силіцій, при кімнатній температурі реагує лише з одним з неметалів – фтором:

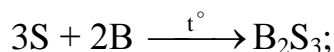
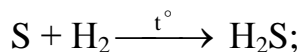
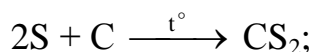
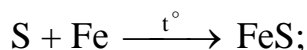
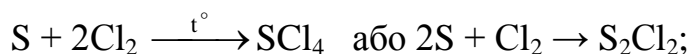
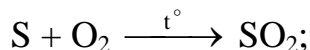


SF_6 – дуже інертний газ, застосовується в високовольтних трансформаторах під назвою "елегаз", побічні продукти реакції: S_2F_2 , S_2F_{10} ,

З металів лише найбільш активні – K, Rb, Cs, а також Hg реагують із сіркою без нагрівання:



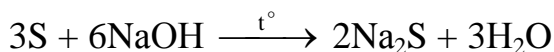
При нагріванні сірка стає значно активнішою:



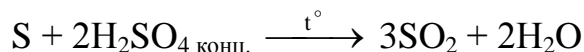
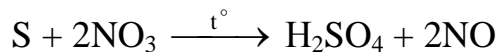
не реагує з Au, N₂.

До речі, сульфіді металів мають різноманітне забарвлення: MgS, ZnS – біле, GaS – жовте, As₂S₃ – оранжеве, SnS – коричневе, PbS – чорне і широко застосовуються у аналітичній хімії. Вони мають іонну (Na₂S, CaS), ковалентну (ZnS, Cu₂S), молекулярну (CS₂, P₂S₃), металеву (Ag₂S, NiS) структуру.

З кислотами-неокисниками сірка не реагує, а у розчинах лугів диспропорціонує:

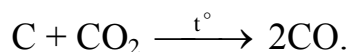


Окиснюється при нагріванні кислотами-окисниками:

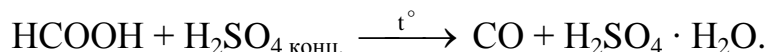


До найважливіших неорганічних сполук вуглецю відносяться його оксиди, вугільна кислота та карбонати металів.

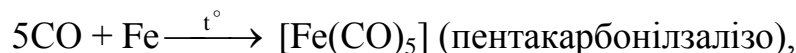
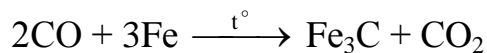
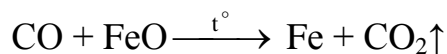
Вуглець утворює два стійких оксиди: чадний газ CO та вуглекислий газ CO₂, які суттєво розрізняються за своїми властивостями. Так, CO – індиферентний оксид, а CO₂ – кислотний. CO утворюється при нагріванні вуглецю в атмосфері CO₂:



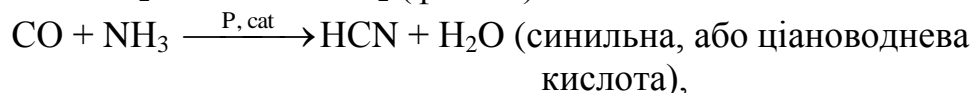
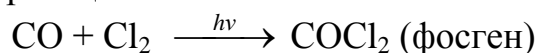
В лабораторній практиці його можна отримати з мурашиної кислоти:



CO – дуже отруйний газ, блокує роботу гемоглобіну і тому є екологічно небезпечним; він є нормованою домішкою у викидах автомобілів. На жаль, не має ні смаку, ні запаху. CO реагує з оксидами *d*-металів та самими *d*-металами:

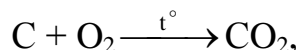


досить цікавими є реакції:

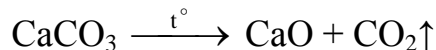


в результаті яких теж утворюються дуже отруйні речовини.

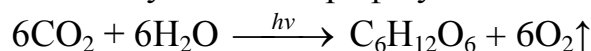
CO₂ – безбарвний газ із легким кислуватим смаком та запахом. Не є отруйним, але у великих концентраціях викликає параліч дихання. Отримують його або спалюванням вугілля:



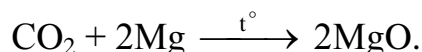
або розкладом кальциту:



CO₂ не підтримує дихання та горіння, є важливим для процесів фотосинтезу, що відбувається у рослинах за участю хлорофілу:



Деякі активні метали (наприклад, Mg) продовжують горіти у вуглекислому газі кіптявливим полум'ям:

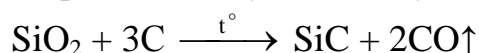


З водою та основними оксидами вуглекислий газ утворює вугільну кислоту (дуже слабку) та її соли – карбонати (середні) та бікарбонати (кислі):



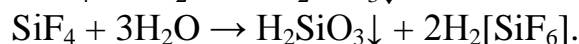
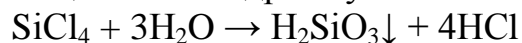
З карбонатів лише Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, Tl₂CO₃ є добре розчинними. Навпаки, бікарбонати Mg, Ca, Fe (на відміну від карбонатів) є добре розчинними у воді і спричинюють т.з. тимчасову, або бікарбонатну твердість води. У той же час NaHCO₃ (питна сода), на відміну від Na₂CO₃, є слабкорозчинною.

З найважливіших сполук силіцію слід відзначити наступні: карбід, галогеніди, двооксид силіцію, силіцієву кислоту та силікати. Карбід силіцію SiC отримують прожарюванням суміші піску та коксу:



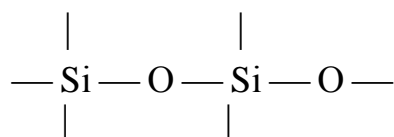
SiC ще називають карборундом. Карборунд у чистому вигляді – це прозорі, дуже тверді кристали (SiC має алмазоподібну кристалеву структуру, дуже високу температуру топлення (понад 2800°C), технічний карборунд має темне забарвлення. Застосовується як абразивний матеріал, для виготовлення облицювальних плит, а також для футеровки печей, у нагрівальних приладах тощо.

Галогеніди силіцію легко гідролізуються:



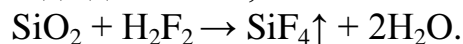
Гексофторосилікатна кислота є досить сильною; досить цікавим є те, що її солі Mg, Ca, Al, Zn є добре розчинними у воді, у той час як Na₂[SiF₆], K₂[SiF₆] розчиняються погано. Ці солі застосовуються для боротьби із шкідниками у сільському господарстві, у будівництві тощо.

Двооксид SiO₂ зустрічається у природі, найчистіший різновид якого є гірський криштал (застосовується у оптиці та ювелірній справі); є забарвлені різновиди (аметист, раухтопаз). Дрібнокристалічними формами кварциту є яшма, халцедон, агат, кремінь. SiO₂ має алмазоподібну кристалічну структуру:



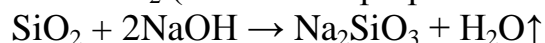
Це пояснює той факт, що SiO_2 має дуже високу температуру топлення (біля 2000°C), твердість, прозорість, відсутність електропровідності.

SiO_2 є стійким до дії кислот, за винятком H_2F_2 :



Ця реакція застосовується для травління скла (до складу якого входить SiO_2).

Луги розчиняють SiO_2 (особливо при розтопленні):



Розтоплений SiO_2 після охолодження переходить у склоподібний стан (т.з. кварцеве скло, яке відзначається дуже низьким коефіцієнтом лінійного розширення).

При дії кислот на Na_2SiO_3 випадає драглистий осад (гель):

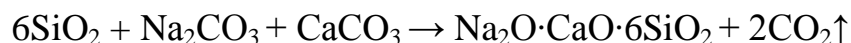


при висушуванні якого отримується добрий адсорбент – **силікагель**.

Силікатна кислота фактично є сумішшю багатьох кислот $n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, з поміж яких найважливіші H_4SiO_4 , H_2SiO_3 , $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Природні та штучні силікати – це солі полісиліцієвих кислот.

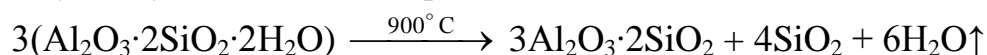
H_2SiO_3 називається у техніці **розчинним склом** і широко застосовується у будівництві для закріплення слабких ґрунтів. Серед найважливіших силікатних матеріалів відзначимо скло, кераміку та силікатний цемент (портландцемент).

Звичайне скло отримують стопленням чистого піску, соди та вапняку при 1500°C :



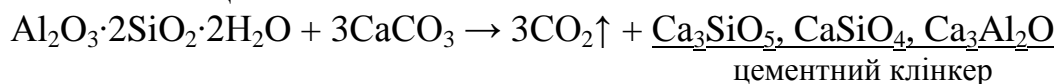
Крім звичайного, є спеціальні види скла з домішками PbO , V_2O_3 , K_2O тощо. На базі скла створено такі матеріали, як ситали, піноскло, скловолокно тощо.

Кераміка базується на застосуванні каолініту – основного матеріалу компоненту глин. Після формування та висушування керамічний виріб обпалюють, при цьому відбувається хімічна реакція:



Для виготовлення **порцеляни** застосовують особливо чистий каолініт, а обпал проводять при значно вищих температурах (біля 2000°C). Кераміка широко застосовується у побуті, техніці, будівництві тощо.

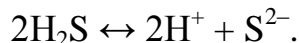
Портландцемент отримують обпалом у спеціальних печах сумішей (природних або штучних) глини та вапняку у співвідношенні 1:3; при цьому відбуваються складні хімічні процеси з утворенням суміші силікатів та алюмосилікатів кальцію:



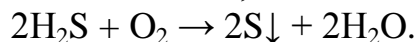
З цементного клінкеру потім отримують портландцемент.

Серед найважливіших сполук сірки слід відзначити H_2S , SO_2 , SO_3 та H_2SO_4 .

Сірководень H_2S – це дуже отруйний газ з неприємним запахом. У невеликих кількостях він є корисним – виліковує шкіряні хвороби. Розчин у воді – це слабка сірководнева кислота:



Дуже сильний відновник, окиснюється навіть киснем повітря:

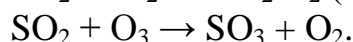
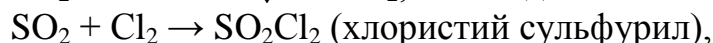
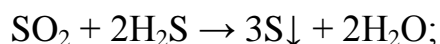


З **оксидів сірки** слід відзначити сірчистий газ SO_2 та сірчаний ангідрид SO_3 .

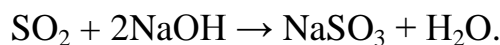
SO_2 – це газ з різким характерним запахом, дуже добре розчинний у воді (40 об'ємів на 1 об'єм води) через те, що молекули SO_2 є полярні і при розчиненні взаємодіють з молекулами води, утворюючи кислоту середньої сили:



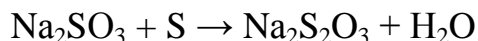
SO_2 виявляє як окиснювальні:



Будучи кислотним оксидом, розчиняється у розчинах лугів з утворенням сульфитів:



В свою чергу, сульфіти можуть розчиняти елементну сірку, утворюючи т.з. тіосульфати:



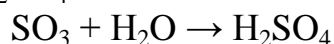
У тіосульфаті є S у різних ступенях окиснення: $\overset{+6}{\text{S}}$ та $\overset{+2}{\text{S}}$. Тіосульфат натрію використовується у медицині та фотографуванні як закріплювач завдяки комплексоутворюючій здатності:



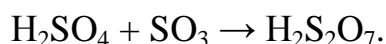
Сірчаний ангідрид отримують окисненням SO_2 у присутності каталізатора:



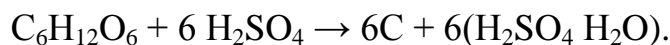
це тверда речовина, кристалізується у вигляді шовковистих голок. Енергійно реагує з водою, утворюючи низку сірчаних кислот, з яких найвідоміша – **метасірчана** H_2SO_4 .



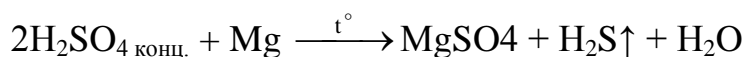
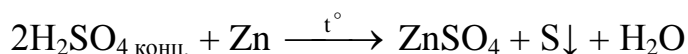
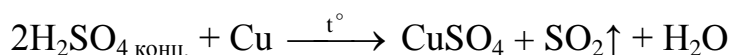
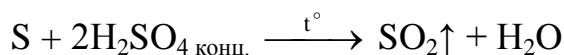
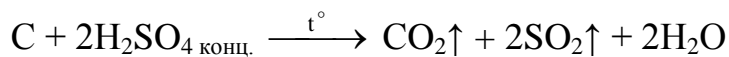
При розчиненні у ній SO_3 утворюється "олеум" – **піросірчана** кислота:



Сірчана кислота жадібно поглинає воду, утворюючи гідрати $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що є, по суті кислотами типу H_4SO_5 та $\text{H}_6\text{SO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. H_2SO_4 – це безбарвна масляниста рідина, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ з $t_{\text{крист.}} = 10^\circ\text{C}$ і $t_{\text{кип.}} = 370^\circ\text{C}$; звичайна концентрована кислота майже не проводить струму. Відбирає воду в органічних сполук:



У концентрованому стані є сильним окисником:



Сірчана кислота виробляється десятками мільйонів тонн і дуже широко застосовується у промисловості. Із сполук (сульфатів) найбільше застосування мають т.з. "купороси": мідний – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; залізний — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; цинковий – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; а також гіпс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; глауберова сіль – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1988. – 704 с.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Л.: Химия, 1988. – 272 с.
3. Бутенко А.М., Булавін В.І., Ярошок Т.П. та ін. Загальна хімія. – Київ, 1997. – 392 с.
4. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. – Л.: Высшая школа, 1974. – 420 с.
5. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. – Л.: Высшая школа, 1989. – 216 с.
6. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М: Химия., 1978. – 482 с.
7. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. Изд-е 3-е. – М.: Химия, 1976.– 654 с.
8. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. Изд-е 2-е. – М.: Высшая школа, 1975. – 640 с.

Навчальне видання

Зінченко Віктор Федосійович
Федорова Галина Володимирівна
Костік Володимир Вікторович
Шевченко Валентин Федорович

**ЗАГАЛЬНА, КОЛОЇДНА І НЕОРГАНІЧНА
ХІМІЯ**

К о н с п е к т л е к ц і й

Підписано до друку 15.05.2004 р. Формат 60x84/16 Папір офсетний.
Ум. друк, арк.8.4 Тираж 50 прим. Замовлення 82
Видавництво та друкарня "ТЕС"(Свідоцтво ДК № 771)
Одеса, Канатна 81/2.
Тел. 42-90-98

Одеський державний екологічний університет
65016, м. Одеса, вул. Львівська, 15.