

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В. В. Костік, В. Ф. Шевченко

ЗАГАЛЬНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Конспект лекцій

Одеса
Одеський державний екологічний університет
О д е с а – 2015

УДК 54:550.47
К72

Рекомендовано методичною радою Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України як конспект лекцій (протокол №9 від 25.06. 2015 р.)

Костік В. В., Шевченко В. Ф.

Загальна та колоїдна хімія: конспект лекцій. Одеса, Одеський державний екологічний університет, 2015. 226 с.

В конспекті лекцій викладені основні теоретичні положення загальної та колоїдної хімії з урахуванням сучасного стану науки та досягнень у галузі методики викладання цієї дисципліни для студентів нехімічних вузів. Для успішного закріплення теоретичних знань розгляд кожної теми завершується питаннями для самостійної роботи студентів.

Конспект лекцій використовується для денної та заочної форми навчання.

ISBN 978-966-186-114-4

© В. В. Костік, В. Ф. Шевченко, 2015
© Одеський державний екологічний університет, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП	8
<i>Лекція 1</i>	9
ТЕМА I ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ	9
1.1 ХІМІЯ, ЯК НАУКОВА ДИСЦИПЛІНА, ЇЇ ЗАДАЧІ, ЦІЛІ, ЗВ'ЯЗОК З СУМІЖНИМИ НАУКАМИ.....	9
1.2 АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ.....	11
1.2.1 АТОМ, МОЛЕКУЛА, ХІМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, РЕЧОВИНА	11
1.2.2 АТОМНА МАСА. МОЛЕКУЛЯРНА МАСА	13
1.2.3 МОЛЬ – КІЛЬКІСТЬ РЕЧОВИНИ.....	13
<i>Лекція 2</i>	14
1.3 ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ	14
1.3.1 ФІЗИЧНІ І ХІМІЧНІ ЯВИЩА.....	14
1.3.2 ПОНЯТТЯ ПРО ВАЛЕНТНІСТЬ	15
1.3.3 ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАТЕРІЇ ТА ЕНЕРГІЇ М. В. ЛОМОНОСОВА	15
1.3.4 ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ	16
1.3.5 ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ	17
1.3.6 ЗАКОН КРАТНИХ ВІДНОШЕНЬ	17
1.3.7 ЗАКОН ОБ'ЄМНИХ ВІДНОШЕНЬ.....	18
1.3.8 ЗАКОН АВОГАДРО	18
1.4 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА.....	19
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА	20
<i>Лекція 3</i>	21
ТЕМА II ХІМІЧНА БУДОВА РЕЧОВИНИ	21
2.1 ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМА	21
2.1.1 МОДЕЛЬ БУДОВИ АТОМА.....	21
2.1.2 ІЗОТОПИ. ІЗОБАРИ. ІЗОТОНИ.....	21
2.2 ПОДВІЙНА ПРИРОДА ЕЛЕКТРОНУ	22
2.2.1 ПОНЯТТЯ ПРО ХВИЛЬОВУ ФУНКЦІЮ.....	23
2.2.2 КВАНТОВІ ЧИСЛА.....	23
2.3 ЕЛЕКТРОННІ РІВНІ ТА ОРБІТАЛІ.....	25
2.3.1 ЗАПОВНЕННЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ	25
2.3.2 ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМУ У НОРМАЛЬНОМУ ТА ЗБУДЖЕНОМУ СТАНАХ.....	27
<i>Лекція 4</i>	28
2.4 ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА	28
2.4.1 ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ АТОМІВ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЇХ ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	28
2.4.2 ЕНЕРГІЯ ІОНІЗАЦІЇ.....	29
2.4.3 СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНУ	29
2.4.4 РАДІУСИ АТОМІВ ТА ІОНІВ.....	30
2.4.5 ПЕРІОДИЧНИЙ ХАРАКТЕР ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ.....	31
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА	33
<i>Лекція 5</i>	34
ТЕМА III ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК	34
3.1 МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ.....	34
3.1.1 ГІБРИДИЗАЦІЯ ОРБІТАЛЕЙ.....	35
3.1.2 ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЕЛЕМЕНТІВ	37
3.1.3 ПОЛЯРНІСТЬ ТА ДИПОЛЬНИЙ МОМЕНТ ЗВ'ЯЗКУ	38
3.1.4 ПОЛЯРНІСТЬ МОЛЕКУЛ.....	38
3.1.5 КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	39
3.1.5.1 ПОЛЯРИЗАЦІЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ	40
<i>Лекція 6</i>	40
3.2 МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ	40
3.3 ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	42
3.4 ГІДРОГЕННИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	43
3.5 МЕТАЛЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	43
3.6 МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ.....	44

Лекція 7	44
3.7 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ	44
3.7.1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ	45
3.7.2 СТИЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК В РОЗЧИНАХ	47
3.7.3 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК В КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ	49
3.7.4 РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК	49
3.7.5 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ <i>p</i> - і <i>s</i> -елементів	50
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА	51
Лекція 8	52
ТЕМА IV ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	52
4.1 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ	53
4.1.1 ЕНЕРГІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	54
4.1.2 ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ СИСТЕМИ	54
4.1.3 ТЕПЛОТА ТА РОБОТА ПРОЦЕСУ. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	55
4.1.4 ЕНТАЛЬПІЯ, ЯК ФУНКЦІЯ СТАНУ СИСТЕМИ	55
Лекція 9	56
4.1.5 ТЕРМОХІМІЯ	56
4.1.6 ТЕПЛОТА УТВОРЕННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК	57
4.1.7 ЗАКОН ГЕССА ТА НАСЛІДКИ З НЬОГО	58
Лекція 10	60
4.1.8 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	60
4.1.9 ЕНТРОПІЯ, ЯК ФУНКЦІЯ СТАНУ СИСТЕМИ	61
4.1.10 ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ ГІББСА	62
Лекція 11	64
4.2 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ	64
4.2.1 ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ	65
4.2.2 ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС	66
4.2.3 ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГУЮЧИХ РЕЧОВИН	68
4.2.4 ПОРЯДОК РЕАКЦІЇ	68
4.2.5 КОНСТАНТА ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ	71
4.2.6 РІВНЯННЯ АРРЕНІУСА	71
4.2.7 ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ	72
4.2.8 ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА	73
4.2.9 МЕХАНІЗМИ РЕАКЦІЇ	74
4.2.9.1 ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ	74
4.2.9.2 ОБОРОТНІ РЕАКЦІЇ	74
4.2.10 ЕНТРОПІЙНИЙ ФАКТОР ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	75
Лекція 12	76
4.2.11 КАТАЛІЗ	76
4.2.11.1 ТИПИ КАТАЛІЗУ	77
4.2.11.2 ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ	78
4.2.11.3 ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ	79
4.2.11.4 КАТАЛІТИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ	80
4.2.11.5 ПРОМОТОРИ І КАТАЛІТИЧНІ ОТРУТИ	81
4.2.11.6 ФЕРМЕНТАТИВНИЙ КАТАЛІЗ	81
Лекція 13	81
4.3 ХІМІЧНА РІВНОВАГА	81
4.3.1 КОНСТАНТА РІВНОВАГИ	81
4.3.2 ГЕТЕРОГЕННІ РІВНОВАГИ	83
4.3.3 ЗСУВ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ	83
4.3.3.1 ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ	83
4.3.3.2 КОНЦЕНТРАЦІЯ	84
4.3.3.3 ТИСК	85
4.3.3.4 КАТАЛІЗАТОРИ	86
4.3.3.5 ТЕМПЕРАТУРА	86
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ	88
Лекція 14	89
ТЕМА V РОЗЧИНИ	89
5.2 ВОДА ЯК РОЗЧИННИК	91

5.3 КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ	94
<i>Лекція 15</i>	96
5.4 РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛИТІВ	96
5.4.1 КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ	96
5.4.1.1 ЗАКОН ГЕНРІ	97
5.4.1.2 ЗАКОНИ РАУЛЯ	97
5.4.1.3 ОСМОС	100
<i>Лекція 16</i>	102
5.5 РОЗЧИНИ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛИТІВ	102
5.5.1 ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ	102
5.5.2 СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ	104
5.5.3 КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ	104
5.5.4 ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ	105
5.5.5 ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК – рН	106
5.6 РОЗЧИНИ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛИТІВ	107
5.6.1 ТЕОРІЇ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛИТІВ	107
<i>Лекція 17</i>	108
5.7 КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІМІЧНИХ СПОЛУК	108
5.7.1 ТЕОРІЯ БРЕНСТЕДА – ЛОУРІ	108
5.7.2 ТЕОРІЯ ЛЬЮІСА	109
5.7.3 БУФЕРНІ РОЗЧИНИ	110
5.8 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ	112
5.9 ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ	113
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА	115
<i>Лекція 18</i>	116
ТЕМА VI ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ	116
6.1 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ	117
6.1.1 СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ	117
6.1.2 РОЗРАХУНОК СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ	117
6.1.3 ОКИСНЕННЯ, ВІДНОВЛЕННЯ	118
6.1.4 ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН	118
6.1.4.1 НАЙВАЖЛИВІШІ ВІДНОВНИКИ	119
6.1.4.2 НАЙВАЖЛИВІШІ ОКИСНЮВАЧІ	119
6.1.5 КЛАСИФІКАЦІЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ	120
6.1.6 ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ХІД ОВР	121
6.1.7 ІОННО-ЕЛЕКТРОННИЙ МЕТОД СКЛАДАННЯ РІВНЯНЬ ОВР	121
<i>Лекція 19</i>	123
6.2 ЕЛЕКТРИЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ	123
6.2.1 КОНТАКТНА РІЗНИЦЯ ПОТЕНЦІАЛІВ	123
6.2.2 ДИФУЗІЙНА РІЗНИЦЯ ПОТЕНЦІАЛІВ	123
6.2.3 ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ	123
6.2.4 ТЕРМОДИНАМІКА ЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ. РІВНЯННЯ НЕРНСТА	125
6.2.5 СТАНДАРТНИЙ ГІДРОГЕНОВИЙ ЕЛЕКТРОД	127
6.2.6 СТАНДАРТНІ ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПОТЕНЦІАЛИ	128
<i>Лекція 20</i>	131
6.3 КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ	131
6.3.1 ЕЛЕКТРОДИ ПЕРШОГО РОДА	131
6.3.2 ЕЛЕКТРОДИ ДРУГОГО РОДА	132
6.3.3 ІОНОСЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДИ	133
6.4 ОКИСНО-ВІДНОВНІ ЕЛЕКТРОДИ	134
6.5 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ рН	135
<i>Лекція 21</i>	137
6.6 ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ	137
6.6.2 ТИПИ ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ	138
<i>Лекція 22</i>	142
6.7 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ	142
6.8 ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ	145
6.8.1 МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ	145
6.8.2 МЕТОДИ ЗНИЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ СЕРЕДОВИЩА	146
6.8.3 ЗАХИСНІ ІЗОЛЮЮЧІ ПОКРИТТЯ	146

6.8.4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ЗАХИСТ	147
<i>Лекція 23</i>	147
6.9 ЕЛЕКТРОЛІЗ	147
6.9.1 ІОННА ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ	148
6.9.2 ВИБІРКОВИЙ РОЗРЯД ІОНІВ.....	149
6.9.2.1 ХІМІЧНА ПРИРОДА ЕЛЕКТРОДА	149
6.9.2.2 СТАН ЕЛЕКТРОЛІТА	149
6.9.2.3 ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ІОНА.....	150
6.9.3 ЯВИЩЕ ПОЛЯРИЗАЦІЇ І ПЕРЕНАПРУЖЕННЯ.....	151
6.9.4 ЗАКОНИ ЕЛЕКТРОЛІЗА ФАРАДЕЯ	152
6.9.4.1 ПЕРШИЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ	152
6.9.4.2 ДРУГИЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ.....	152
6.9.4.3 ОБ'ЄДНАНИЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ	153
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА	154
<i>Лекція 24</i>	155
Тема VII. ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ	155
7.1 ОЗНАКИ ОБ'ЄКТІВ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ	156
7.2 КЛАСИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	157
7.2.1 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА СТУПЕНЕМ ДИСПЕРСНОСТІ.....	157
7.2.2 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА АГРЕГАТНИМ СТАНОМ ФАЗ.....	159
7.2.3 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ВЗАЄМОДІЄЮ ФАЗ	160
7.2.4 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ВЗАЄМОДІЄЮ МІЖ ЧАСТИНКАМИ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ.....	160
<i>Лекція 25</i>	161
7.3 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ (ЗОЛІВ).....	161
7.3.1 ДІСПЕРГАЦІЙНІ МЕТОДИ.....	161
7.3.2 КОНДЕНСАЦІЙНІ МЕТОДИ.....	162
7.4 ДИСПЕРСНІСТЬ І ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ	163
7.5 ДИСПЕРСНІСТЬ І СПЕЦИФІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	165
<i>Лекція 26</i>	165
7.6 КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	165
7.6.1 БРОУНІВСЬКИЙ РУХ.....	166
7.6.2 ДИФУЗІЯ В КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ.....	168
7.6.3 ОСМОТИЧНИЙ ТИСК	169
7.7 СЕДИМЕНТАЦІЙНО-ДИФУЗІЙНА РІВНОВАГА	171
7.8 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	171
7.8.1 ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА ДИСПЕРСНИМИ СИСТЕМАМИ.....	172
7.8.2 РОЗСІЯННЯ СВІТЛА ДИСПЕРСНИМИ СИСТЕМАМИ	173
7.8.3 РОЗСІЯНЕ ВІДДЗЕРКАЛЕННЯ.....	176
7.8.4 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗОЛІВ МЕТАЛІВ І ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ.....	177
7.8.5 ДИХРОІЗМ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	178
<i>Лекція 28</i>	178
7.9 ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА. АДСОРБЦІЯ	178
7.9.1 ПОВЕРХНЕВЕ НАТЯГНЕННЯ	179
7.9.2 АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ РІДИНА – ГАЗ.....	180
7.9.3 ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ «ТВЕРДЕ ТІЛО – РІДИНА»	182
7.9.3.1 ЗМОЧУВАННЯ	182
7.9.3.2 АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ.....	183
<i>Лекція 29</i>	186
7.10 ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	186
7.10.1 ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА.....	187
7.10.1.1 ЕЛЕКТРОФОРЕЗ	187
7.10.1.2 ЕЛЕКТРООСМОС	188
7.10.2 БУДОВА ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ	188
7.10.2.1 БУДОВА ПЕШ ЗА КВІНКЕ Й ГЕЛЬМГОЛЬЦЕМ.....	188
7.10.2.2 БУДОВА ПЕШ ЗА ГУЇ.....	189
7.10.2.3 БУДОВА ПЕШ ЗА ШТЕРНОМ	189
7.10.2.4 СУЧАСНА ТЕОРІЯ БУДОВИ ПЕШ.....	190
7.10.3 БУДОВА МІЦЕЛ ЛІОФОБНИХ ЗОЛІВ	192
7.10.4 ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ.....	193

Лекція 30.....	193
7.11 СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	193
7.11.1 АГРЕГАТИВНА І СЕДИМЕНТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ	194
ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	194
7.11.2 ФАКТОРИ, ЯКІ ВПЛИВАЮТЬ НА СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	194
7.11.2.1 ВПЛИВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА БУДОВУ ПЕШ І ζ -ПОТЕНЦІАЛ МІЦЕЛ.....	194
7.11.2.2 ПОРІГ КОАГУЛЯЦІЇ.....	196
7.11.3 ТЕОРІЯ СТІЙКОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	197
7.11.4 КОНЦЕНТРАЦІЙНА І НЕЙТРАЛІЗАЦІЙНА КОАГУЛЯЦІЯ	198
Лекція 31.....	199
7.12 КІНЕТИКА КОАГУЛЯЦІЇ.....	199
7.12.1 ТЕОРІЯ ШВИДКОЇ І ПОВІЛЬНОЇ КОАГУЛЯЦІЙ	200
7.13 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД.....	202
7.13.1 ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КОАГУЛЯЦІЄЮ	202
7.13.2 СОРБЦІЙНЕ ПОГЛИНАННЯ	203
7.13.3 ФЛОТАЦІЯ	203
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА	205
ПЕРЕЛІК НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	207
КОРОТКИЙ СЛОВНИК ТЕРМІНІВ	208

ВСТУП

Хімія – природнича наука, тобто наука, що вивчає природу.

В конспекті лекцій з «Загальної та колоїдної хімії» викладаються закономірності цієї природничої науки.

Хімія вивчає будову речовин за законом їх перетворення на атомно-молекулярному рівні. Хімічна форма руху матерії основна на нашій планеті у всіх її географічних оболонках (атмосфері, геосфері, гідросфері), а також ноосфері.

Спільно з іншими природничими науками, які вивчають земні процеси (геологія, метеорологія, гідрологія, океанологія, біологія, фізика та ін.) хімія їх поєднує. Вона Мати земних наук.

Однак хімічні технології у зв'язку зі стрімким розвитком промисловості з метою сполучення максимального результату та економічної вигоди стають причиною забруднення навколишнього середовища у планетарному масштабі.

Прикладів цьому більш ніж достатньо: забруднення атмосфери, ґрунту, водойм, Світового океану; смог, кислотні опади, руйнування озонового шару атмосфери і, як загроза, не обернене збільшення температури на Землі. Їх більше ніж достатньо, щоб з'ясувати безперервне погіршення екологічної ситуації на нашій планеті.

«Ліпша» раса землі необоротно зіпсовує її можливості і майже не дає шансів на відновлення. Але хімія та хімічні технології найбільш ефективні у вирішенні проблем захисту навколишнього середовища від забруднень.

Таким чином хімія є обоюдогострою зброєю у питаннях забруднення та охорони навколишнього середовища.

Майбутні спеціалісти в екологічному напрямі та підприємств промисловості повинні зробити свій інтелектуальний вибір, використовуючи знання та відповідальність перед планетою, здобутих при вивченні даної дисципліни.

Дисципліна «Загальна та колоїдна хімія» складається із лекційних, практичних та лабораторних занять.

Теми курсу: Основні закони хімії. Основи хімічної термодинаміки. Електронна будова атомів. Періодичний закон Д.І. Менделєєва. Теорія хімічного зв'язку. Хімічна кінетика та рівновага. Розчини. Основи електрохімії. Дисперсні системи.

ТЕМА I ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

Хімія – це наука про речовини і їх хімічний рух, тобто хімічне перетворення одних речовин в інші.

Речовина – це вид матерії, що має за даних умов певні фізичні властивості.

1.1 ХІМІЯ, ЯК НАУКОВА ДИСЦИПЛІНА, ЇЇ ЗАДАЧІ, ЦІЛІ, ЗВ'ЯЗОК З СУМІЖНИМИ НАУКАМИ

Хімія ділиться на розділи, які відрізняються за своїми задачами і методами роботи, але зв'язані між собою і мають ряд межових областей.

НАЙВАЖЛИВІШІ РОЗДІЛИ ХІМІЇ

<i>Розділ хімії</i>	<i>Предмет дослідження</i>
Неорганічна хімія	Елементи та їх сполуки (за винятком тих, що містять карбон та його сполуки, які вивчає органічна хімія)
Органічна хімія	Сполуки карбону (за винятком оксидів карбону, карбонової кислоти і її солей, карбідів і деяких інших простих сполук карбону)
Теоретична, загальна і фізична хімія	Будова речовини, фізичні явища і закономірності хімічних реакцій
Термохімія	Перетворення енергії при хімічних реакціях
Електрохімія	Взаємозв'язок між хімічними реакціями і електричними явищами
Колоїдна хімія	Дисперсні системи та їх властивості, поверхневі явища що відбуваються на межі поділу фаз
Хімічна технологія	Застосування хімічних знань і методів роботи до технологічних виробничих процесів і необхідне для цього промислове устаткування
Аналітична хімія	Якісне і кількісне визначення речовин
Препаративна хімія	Отримання речовин
Біохімія	Хімічні реакції в живих організмах
Хімія навколишнього середовища	Речовини – «забруднювачі» природного і антропогенного походження, особливості їх поведінки в навколишньому середовищі і способи їх утилізації і знешкодження

Аналізуючи цей, далеко неповний, перелік розділів хімії, легко переконатися у тому, що саме хімія обґрунтовано вважається науковою базою охорони навколишнього середовища, оскільки

об'єктом її дослідження є фізичні, хімічні і біологічні параметри функціонування природних систем.

Хімія займає центральне місце серед природничих наук. Вона поєднує абстрактні фізичні та хімічні уявлення з біологічними і геологічними процесами, явищами живої та неживої природи.

<i>Природничі науки</i>	<i>Об'єкти дослідження</i>	<i>Форми руху, характерні для об'єктів дослідження</i>
ХІМІЯ	речовина	хімічна
ФІЗИКА І АСТРОНОМІЯ	фізичні тіла і поля	механічна, фізична
БІОЛОГІЯ	організми,	біологічна
ФІЗИЧНА ГЕОГРАФІЯ	рослинні і тваринні	
ЕКОЛОГІЯ	екосистеми і біосфера	

Хімічна форма руху матерії – це вища єдність фізичних форм, але вона є нижчою за біологічну. Багато хімічних перетворень відбувається під дією фізичних факторів – теплоти, електричного струму, випромінювання тощо. Біологічні зміни обумовлені послідовними хімічними реакціями. Деякі фізичні явища – електричний струм у гальванічному елементі, теплота, що виділяється під час згоряння речовин, також є результатом хімічних процесів.

Хімічні знання необхідні всім людям, незалежно від їх фаху, з багатьох причин. Так, без них неможливе формування наукового світогляду, тому що ці знання забезпечать раціональну поведінку, а в багатьох випадках і елементарну безпеку в повсякденному житті та діяльності в усіх галузях виробництва, культури, науки, не пов'язаних з хімією безпосередньо. Хімія – це основа екологічних знань, які необхідні для збереження природного середовища, а крім цього, знання хімії потрібно для усвідомлення її ролі у вирішенні сировинних, енергетичних, харчових та медичних проблем людства, а також для запобігання хемофобії населення.

Хімія має велике практичне значення. Ще багато тисячоліть тому людина використовувала хімічні явища при виготовленні ліків, виплавці металів з руд, отриманні сплавів і так далі. В 1751 р. Ломоносов в своєму знаменитому “Слове о пользе химии” писав:

“Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие. Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся – везде обращаются перед очами нашими успехи ее применения”.

1.2 АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ

Першим визначив хімію як науку М.В.Ломоносов. Він вважав, що хімія повинна будуватися на точних кількісних даних – “на мєре и весе”. Ломоносов створив вчення про будову речовини, заклав основу атомно-молекулярної теорії. Воно зводиться до наступних положень, викладених в роботі “*Элементы математической химии*”:

1. Кожна речовина складається з найдрібніших, далі фізично неподільних частинок (Ломоносов називав їх *корпускулами*, згодом вони були названі *молекулами*).
2. Молекули знаходяться в постійному, хаотичному русі.
3. Молекули складаються з атомів (Ломоносов назвав їх *елементами*).
4. Атоми характеризуються певним розміром і масою.
5. Молекули можуть складатися як з однакових, так і з різних атомів.

1.2.1 АТОМ, МОЛЕКУЛА, ХІМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, РЕЧОВИНА

Молекула – це найменша частинка речовини, яка зберігає її склад і хімічні властивості. Молекула не може дрібнитися далі без зміни хімічних властивостей речовини. Між молекулами речовини існує взаємне тяжіння, різне в різних речовинах. Молекули в газах притягуються одна до одної дуже слабо, тоді як між молекулами рідких і твердих речовин сили притягання відносно великі.

Молекули будь-якої речовини перебувають в безперервному русі. Цим явищем пояснюється, наприклад, зміна об'єму речовин при нагріванні.

Атомами називаються найдрібніші, хімічно неподільні частинки, з яких складаються молекули. Атом – це найменша частинка елемента, яка зберігає його хімічні властивості. Атоми розрізняються зарядами ядер, масою і розмірами. Атоми в молекулі утримуються хімічними зв'язками, які виникають внаслідок групування або перерозподілу зовнішніх (валентних) електронів.

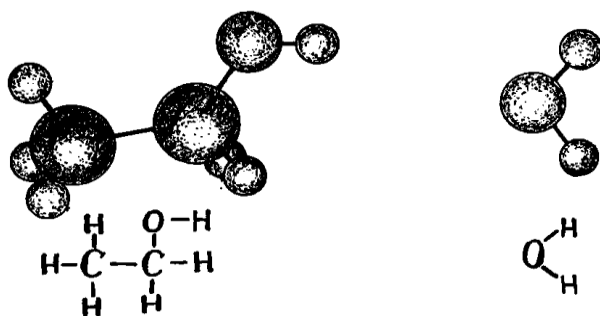
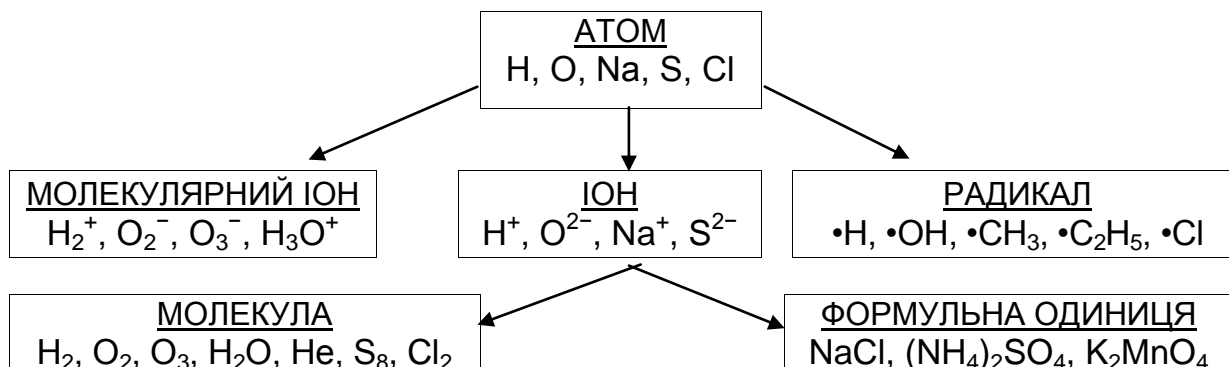


Рис. 1.1 – Структурні формули молекул етилового спирту і води

При написанні структурної формули молекули кожна згрупована пара електронів зображується рисою, яка з'єднує атоми, що зв'язуються.

При хімічних реакціях атоми не виникають і не зникають, а утворюють молекули нових речовин. Елемент слід розглядати як вид атомів з однаковим зарядом ядра.



Хімічні властивості атомів одного і того ж хімічного елемента однакові, такі атоми можуть відрізнятися тільки масою. Різновидів атомів одного і того ж елемента з різною масою може бути декілька, вони називаються *ізотопами*. Тому, ізоотопів більше ніж хімічних елементів. Необхідно розрізняти поняття “хімічний елемент” і “проста речовина”.

Речовина – це певна сукупність атомних і молекулярних частинок в будь-якому з трьох агрегатних станів.

Хімічний елемент – це спільне поняття про атоми з однаковим зарядом ядра і хімічними властивостями. Фізичні властивості, характерні для простої речовини, хімічному елементу приписати не можна.

Проста речовина – це речовина, що складається з атомів одного і того ж хімічного елемента. Один і той же елемент може утворювати декілька простих речовин.

Далі наведено сучасний виклад основних положень атомно-молекулярного вчення:

1. Всі речовини складаються з атомів.
2. Атоми кожного виду (елемента) однакові між собою, але відрізняються від атомів будь-якого іншого виду (елемента).
3. При взаємодії атомів утворюються молекули: гомоядерні (при взаємодії атомів одного елемента) або гетероядерні (при взаємодії атомів різних елементів).
4. При фізичних явищах молекули зберігаються, при хімічних – руйнуються; при хімічних реакціях атоми на відміну від молекул зберігаються.
5. Хімічні реакції полягають в утворенні нових речовин з тих же атомів, з яких складаються первинні речовини.

1.2.2 АТОМНА МАСА. МОЛЕКУЛЯРНА МАСА

За одиницю атомної маси прийнята 1/12 частка маси атома ізотопу *карбону* ^{12}C , яка називається атомною одиницею маси (а.о.м.).

Маса атома або молекули, віднесена до цієї одиниці, називається *відносною атомною* або *молекулярною масою* і позначається відповідно A_r або M_r (де r – від слова «relative» – *відносний*). Відносна молекулярна маса M_r молекули дорівнює сумі відносних атомних мас A_r всіх атомів, які складають молекулу (у СІ це безрозмірні величини, позасистемна одиниця їх вимірювання – а.о.м.). Наприклад, M_r ортофосфатної кислоти H_3PO_4 дорівнює $(3 \times 1) + 31 + (4 \times 16) = 98$.

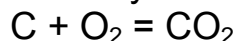
Якщо речовина побудована не з молекул (наприклад, кварц SiO_2 або кухонна сіль NaCl), то в таких випадках M_r визначається як відносна формульна маса. Формули SiO_2 і NaCl є простими, такими, що відображають склад речовини, але не склад молекул.

Знаючи формулу речовини, можна визначити *масові частки* елементів, що входять до складу даної речовини.

Масова частка даного елемента – це відношення маси елемента, що міститься в речовині, до загальної маси речовини. Вона виражається в *частках одиниці* або у *відсотках*.

1.2.3 МОЛЬ – КІЛЬКІСТЬ РЕЧОВИНИ

При протіканні хімічних реакцій в них вступають атоми або молекули початкових речовин, і для того, щоб вони прореагували повністю, їх необхідно брати в певних кількостях. Наприклад, для повного згоряння певної кількості вугілля в оксигені за реакцією:



на один атом карбону йде одна молекула оксигену. Але оскільки прорахувати атоми і молекули неможливо, так само не можна відміряти їх кількість в атомних одиницях маси. З цією метою використовується спеціальна фізична величина – *кількість речовини*.

Кількість речовини (ν) – це фізична величина, яка визначається числом структурних частинок, що містяться в цій речовині (атомів, молекул, іонів, електронів, протонів і ін.). Одиницею вимірювання кількості речовини є *моль*.

Моль дорівнює такій кількості речовини, в якій міститься стільки ж її структурних частинок, скільки атомів міститься у 12 г Карбону .

Маса 1 моль речовини в грамах, або відношення маси речовини до його кількості, називається *молярною масою* (M):

$$M = m/\nu,$$

де m – маса речовини, в грамах; ν – кількість речовини, в моль.

Отже, одиниця молярної маси – грам на моль (г/моль).

Приведена формула дозволяє легко визначати масу речовини, знаючи її молярну масу та кількість.

Об'єм 1 моль речовини, або відношення об'єму речовини, до її кількості називається *молярним об'ємом* (V_m):

$$V_m = V/\nu,$$

де V – об'єм речовини, в літрах; ν – кількість речовини, в моль.

Молярний об'єм виражається в літрах на моль (л/моль). Для всіх газоподібних речовин, взятих за *нормальних умов* (н.у.), молярний об'єм однаковий і складає 22,4 л/моль.

В рівняннях хімічних реакцій коефіцієнти вказують на відношення числа моль речовин, що вступили в реакцію. Якщо ж ці речовини – гази, то коефіцієнти виражають відношення їх об'ємів. Наприклад, з рівняння реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ витікає, що при утворенні води Гідроген і Оксиген реагують відносно молів або об'ємів 2:1. Це співвідношення збережеться, якщо рівняння реакції записати так



тобто коефіцієнти можуть бути і дробними величинами.

1 моль будь-якої речовини містить $6,02 \cdot 10^{23}$ *атомних одиниць маси*. Така величина називається *постійною Авогадро*.

Лекція 2

1.3 ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ

1.3.1 ФІЗИЧНІ І ХІМІЧНІ ЯВИЩА

Речовина – це вид матерії, що має за певних умов постійні фізичні властивості. Проте, зі зміною цих умов, властивості речовини міняються. Всі зміни, що відбуваються з речовиною, називаються *явищами*. Явища бувають *фізичні* і *хімічні*. Треба вміти їх розрізняти.

Фізичними називаються такі явища, які приводять до зміни, наприклад, температури речовини або агрегатного стану. Хімічний склад речовин в результаті фізичного явища не змінюється.

Так, воду можна перетворити на лід, на пару, але її хімічний склад при цьому не зміниться.

Хімічними називаються такі явища, при яких відбувається зміна складу і властивостей речовини. Хімічні явища також називаються хімічними реакціями. В результаті хімічних реакцій одні речовини перетворюються на інші, тобто утворюються молекули нових речовин, але атоми при хімічних реакціях залишаються незмінними.

Прикладом може служити розкладання *вапняку*:



1.3.2 ПОНЯТТЯ ПРО ВАЛЕНТНІСТЬ

Розглядаючи формули різних сполук, неважко відмітити, що число атомів одного і того ж елемента в молекулах різних речовин різне. Наприклад, HCl, H₂O, NH₃ і т.д. – число атомів Гідрогену і Оксигену, що доводиться на один атом різних елементів, різне.

Поняття про *валентність* було введено в хімію в середині XIX століття. Зв'язок між валентністю елемента і його положенням в періодичній системі був встановлений Менделєєвим. Він же ввів поняття про *змінну валентність*. З розвитком теорії будови атомів і молекул поняття валентності отримало фізичне обґрунтування.

Валентність – складне поняття, тому існує декілька визначень валентності, які виражають різні сторони цього поняття. Ось найбільш загальне визначення:

Валентність – це властивість атома одного елемента приєднувати, утримувати або заміщувати в хімічних реакціях певну кількість атомів іншого елемента.

За одиницю валентності прийнята валентність атома гідрогену. Тому приведені визначення інколи формулюють так:

валентність – це властивість атома даного елемента приєднувати або заміщувати певну кількість атомів Гідрогену.

Але як бути в тих випадках, коли елемент не з'єднується з Гідрогеном? Тоді валентність шуканого елемента визначається за елементом, валентність якого відома. Найчастіше її знаходять за Оксигеном, оскільки валентність його у переважаючій більшості сполук дорівнює двом. Тому, знаючи склад або формулу оксигеновмісних сполук того або іншого елемента, можна визначити його валентність як подвоєне число атомів Оксигену, яке може приєднати один атом даного елемента.

Так, валентність за Оксигеном в сполуках N₂O, CO, SiO₂, SO₃ дорівнює: Нітрогену – I, Карбону – II, Силіцію – IV, Сульфур – VI.

У більшості елементів значення валентності у гідрогеновмісних і в оксигеновмісних сполуках різні: наприклад, валентність Сульфур за Гідрогеном дорівнює II (H₂S), а за Оксигеном VI (SO₃).

Крім того, більшість елементів проявляють в різних своїх сполуках різну валентність. Наприклад, Карбон утворює з Оксигеном два оксиди: монооксид карбону CO і діоксид карбону CO₂. У монооксиді карбону валентність карбону дорівнює II, а в діоксиді – IV.

1.3.3 ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАТЕРІЇ ТА ЕНЕРГІЇ М. В. ЛОМОНОSOVA

Вперше його висловив М. В. Ломоносов в листі від 5 червня 1748 р. до *Ейлера*, який було опубліковано російською мовою

в 1760 р.:

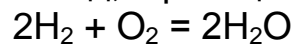
“Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что, сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте Сей всеобщий закон простирается и в самые правила движения; ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает ...”

Мова архаїчна, але визначення не застаріле, у природі все зберігається – і матерія, і енергія.

У сучасній трактовці закон збереження маси формулюється таким чином:

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

Із закону збереження маси виходить, що атоми елементів при хімічних реакціях зберігаються, не виникають ні з чого, так само як і не зникають в нікуди, наприклад, в реакції:



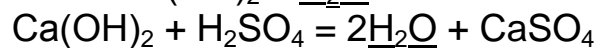
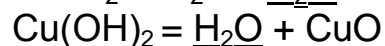
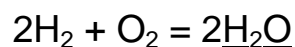
Скільки атомів Гідрогену вступає в реакцію, стільки їх залишиться і після реакції, тобто число атомів елемента в початкових речовинах дорівнює числу їх в продуктах реакції.

1.3.4 ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ

Був відкритий французьким хіміком *Прустом*:

всяка чиста речовина (хімічна сполука), яким би шляхом вона не була отримана, має строго певний і постійний склад (якісний і кількісний).

Наприклад, вода може бути отримана внаслідок наступних хімічних реакцій:



Ясно, що молекула *води*, яка отримана різними способами, завжди складається з двох атомів *Гідрогену* і одного атома *Оксигену*.

Цей закон суворо виконується лише для речовин молекулярної будови. Такі сполуки називають *дальтонідами* або *стехіометричними* на відміну від *бертолідів*, склад яких залежить від способу отримання.

Бертоліди – речовини, які складаються не з молекул, а з атомів або іонів.

1.3.5 ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ

([І. Піктер](#))

Хімічні елементи з'єднуються один з одним в строго певних кількостях, відповідно їх *еквівалентам*.

Еквівалентом тепер називають реальну частинку речовини, яка в кислотно-основних реакціях еквівалентна одному іону Гідрогена. Один і той же елемент може мати декілька еквівалентів. Так, еквівалент карбону в оксиді карбону (IV) дорівнює *трьом*, а в оксиді карбону (II) – *шести*.

Формулюється закон еквівалентів так:

речовини реагують між собою пропорційно їх молярним масам еквівалентів.

Молярною масою еквівалента або *еквівалентною масою E* називають масу одного моль еквівалента.

Поняття еквівалента можна поширювати і на складні сполуки. Це можливо завдяки тому, що між валентністю елемента в сполуці, молярною масою його атомів і його еквівалентною масою існує просте співвідношення:

еквівалентна маса елемента дорівнює молярній масі його атомів, що ділиться на валентність елемента в даній сполуці.

Еквівалентом складної сполуки називають масу цієї сполуки, що містить еквівалент Гідрогена (кислоти) або еквівалент металевої складової частини (основи, солі).

Хімічний еквівалент будь-якого електроліта –

$$E_{ел} = \frac{\text{Молекулярна маса } (M_{ел})}{\text{валентність}};$$

кислоти –

$$E_{к-ти} = \frac{\text{Молекулярна маса } (M_{к-ти})}{\text{основність } к - ти};$$

основи (лугу) –

$$E_{осн} = \frac{\text{Молекулярна маса } (M_{осн})}{\text{кислотність осн.}};$$

учасника окислювально-відновної реакції –

$$E_{о.в} = \frac{\text{Молекулярна маса } (M_{сполуки})}{\text{число електронів}}.$$

1.3.6 ЗАКОН КРАТНИХ ВІДНОШЕНЬ

([Д. Дальтон](#))

Законом кратних відношень є подальший розвиток закону еквівалентів, заснований на аналізі багатьох хімічних сполук, що

утворюються при взаємодії двох будь-яких хімічних елементів.

Закон кратних відношень Дальтон сформулював так:

Якщо два елементи утворюють між собою декілька молекулярних сполук, то маса одного елементу, що приходить на одну й ту ж масу іншого, відносяться між собою як невеликі цілі числа.

Так, наприклад, при взаємодії *Нітрогену* з *Оксигеном* утворюються п'ять оксидів. У таблиці наведені співвідношення компонентів у молекулах утворених оксидів, які добре ілюструють закон Дальтона.

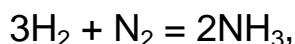
Склад відповідних молекул оксидів нітрогену	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
На 1 грам нітрогену в молекулах оксидів, що утворюються, доводиться 1 грам оксигену	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
Співвідношення нітроген : оксиген в утворених молекулах оксидів	2:1	1:1	2:3	1:2	2:5

1.3.7 ЗАКОН ОБ'ЄМНИХ ВІДНОШЕНЬ

(Ж. Гей-Люссак)

За рівних умов, об'єми газів, які вступають в реакцію, відносяться один до одного і до об'ємів газоподібних продуктів, що утворюються, як невеликі цілі числа.

Так, наприклад, в реакції утворення *аміаку* з простих речовин – *гідрогену* та *нітрогену*:



відношення об'ємів *гідрогену*, *нітрогену* і *аміаку* складає, відповідно 3:1:2.

1.3.8 ЗАКОН АВОГАДРО

У рівних об'ємах будь-яких газів, взятих за однаковими умовами, міститься однакове число молекул.

Із закону Авогадро витікають два наслідка:

1. Однакове число молекул будь-яких газів за однакових умов займають однаковий об'єм.
2. Відносна густина одного газу за іншим дорівнює відношенню їх молярних мас.

Число Авогадро – число частинок в одному моль будь-якої речовини:

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

Молярний об'єм – об'єм моля будь-якого газу за нормальних умов, складає

$$V_A = 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

1.4 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

За основу класифікації хімічних елементів Менделєєв прийняв масу їх атомів. Розташовуючи відомі на той час елементи в порядку зростання їх атомних мас (поняття *маса* і *вага* у той час не розрізняли), Менделєєв виявив, що властивості елементів періодично повторюються. У 1869 р. Менделєєва відкрив періодичний закон і в 1871 р. так його сформулював:

“Фізичні і хімічні властивості елементів, що виявляються у властивостях простих і складних тіл, ними утворюваних, стоять в періодичній залежності від їх атомної ваги”.

Зараз основною характеристикою, що визначає належність атома до того або іншого елемента, є не маса, а заряд ядра атома, який відповідає порядковому номеру елемента в періодичній системі. Тому сучасне формулювання періодичного закону таке:

властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук хімічних елементів знаходяться в періодичній залежності від заряду ядер атомів елементів або від порядкового номера елементів.

Дійсно, аналізуючи характеристики елементів другого періода, легко перекопати в тому, що з мірою зростання зарядів ядер, властивості елементів від *Літію* до *Неону* змінюються в абсолютно певному напрямку. Так, валентність за киснем від *Літію* до *Нітрогену* у кожного подальшого елемента збільшується на одиницю, а валентність за гідрином від *Карбону* до *Флуору*, навпаки, зменшується на одиницю. Металеві властивості від *Літію* до *Флуору* поступово слабшають, а неметалеві – посилюються.

Властивості елементів третього періода – від *Натрію* до *Аргону* значною мірою повторюють властивості елементів другого періода. Причому повторення виявляється в певній послідовності: *Натрій* повторює властивості *Літію*, *Магній* – *Берилію*, *Алюміній* – *Бору* і так далі. Наступний за *Аргоном* *Калій* (четвертий період) повторює властивості *Натрію* і *Літію*, *Кальцій* – *Магнію* і *Берилію*, інакше кажучи, властивості елементів періодичної системи повторюються. Цю періодичність не можна розглядати як просте повторення властивостей. Всю сукупність елементів можна представити у вигляді єдиної системи – *періодичної системи хімічних елементів*.

Проте властивості елементів повторюються в різному ступені.

Періодичність в повторенні властивостей хімічних елементів різна. Три перші періоди називаються *малими*, останні – *великі*.

Якщо в трьох перших періодах (вони отримали назву *малі* періоди) із збільшенням порядкового номера всі хімічні властивості елементів змінюються послідовно, то у *великих* періодах (з четвертого по не закінчений сьомий період) деякі властивості елементів повторюються всередині періоду.

Періодичну систему хімічних елементів можна відобразити у формі таблиці, так щоб схожі за властивостями елементи опинилися строго один під одним. У такій таблиці *малі* періоди виявляються розділеними – по 2 елементи на початку і по 6 в кінці таблиці, а між ними в четвертому і п'ятому періодах по 10 елементів, в шостому – 32 елементи (14 *лантаноїдів* разом з *Лантаном* розміщуються в одній клітинці); всього 10 стовпчиків.

Елементи зі схожими властивостями у вертикальних стовпчиках цієї таблиці утворюють підгрупи. Підгрупи з елементами другого і третього малих періодів називаються *головними*, а останні – *побічними*. Всього в таблиці 8 головних і 8 побічних підгруп: разом 16. Головні підгрупи позначаються індексом "а" – Ia, IIa Побічні підгрупи позначаються індексом "б" – Ib, IIb і так далі.

У підгрупу IIIb входять по 14 елементів сімейства *лантаноїдів* і *актиноїдів*, винесені у вигляді окремих рядків за межі основної таблиці. Це відбувається тому, що елементи цих сімейств мають велику схожість хімічних властивостей і розміщуються в одній клітинці основної таблиці.

У скороченій формі таблиці періодичної системи головні і побічні підгрупи поєднані в одну групу, але зрушені по горизонталі таким чином, що елементи головних і побічних підгруп утворюють окремі стовпчики. Великі періоди в скороченій формі таблиці утворюють два ряди. Найчастіше використовується саме скорочена форма таблиці, через її компактність і зручність використання.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Чим пояснюється електронейтральність атома?
2. Що таке валентність і ступінь окиснення елементу?
3. Як називаються маси моль простої і складної речовини?
4. Чим відрізняється проста речовина від складної?
5. Сформулюйте закони стехіометрії?
6. У чому різниця дальтонідів від бертолідів?
7. На які найважливіші класи поділяють неорганічні сполуки?
8. Назвіть наступні сполуки K_2O_2 , NaH_2PO_4 , $BaSO_4$, $Al(OH)_2Cl$.

ТЕМА II ХІМІЧНА БУДОВА РЕЧОВИНИ

2.1 ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМА

2.1.1 МОДЕЛЬ БУДОВИ АТОМА

Наукові дослідження, що проводилися в кінці XIX – початку XX ст., дозволили запропонувати наступну *модель будови атома*:

- в центрі атома знаходиться позитивно заряджене *ядро*.
- весь позитивний заряд і майже вся маса атома зосереджені в його ядрі.
- ядра атомів складаються з *протонів* і *нейтронів* (*нуклонів*). Число протонів в ядрі дорівнює порядковому номеру елемента, а сума чисел протонів і нейтронів відповідає його масовому числу. За відомих умов нейтрон може перетворюватися на протон і навпаки.
- навколо ядра по *замкнених орбіталях* обертаються *електрони*. Їх число дорівнює позитивному заряду ядра.

Атомні маси елементів в періодичній таблиці є середнім значенням з масових чисел природних сумішей із ізотопів. Тому вони не можуть, як вважав Менделєєв, служити головною характеристикою атома і елемента.

Такою характеристикою є заряд ядра атома. Він визначає число електронів в нейтральному атомі, які розподіляються навколо ядра по певних орбіталях і визначають хімічні властивості атомів.

2.1.2 ІЗОТОПИ. ІЗОБАРИ. ІЗОТОНИ

Відкрите Беккерелем явище радіоактивності було першим прикладом *ядерних реакцій* – перетворень ядер одного елемента на ядра іншого. Зараз відомо дуже багато ядерних реакцій; всі вони відносяться до фізичних явищ і тому в звичайному курсі хімії не розглядаються.

У 1910 р. англійський вчений *Содді* встановив існування атомів одного і того ж елемента з різними масами і радіоактивними властивостями. Такі атоми получили назву – *ізотопи*.

В даний час відомі ізотопи майже всіх елементів.

Наприклад, *Гідроген* має три ізотопи:



Дейтерій від протію відрізняється тим, що в ядрі його атома, окрім протона перебуває ще і нейтрон. В ядрі атома третію один протон і два нейтрони.

Маси атомів елементів в таблиці Менделєєва – це середні

значення мас атомів ізотопів, тому вони не виражаються цілими числами.

Таким чином:

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра.

Відносна атомна маса елемента в періодичній системі – це середнє значення атомних мас його ізотопів з урахуванням їх масових часток у природному елементі.

Взагалі, термін «ізо́топ» слід використовувати тільки для позначення різновидів одного елемента. Для позначення ядер атомів з фіксованим масовим числом слід використовувати термін «нуклі́д». Так, позначення ${}_{19}^{40}\text{K}$ і ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ треба читати: нукліди калію-40 і кальцію-40. Атоми різних елементів з однаковими масами називаються *ізобарами*. Існують нукліди з однаковим числом нейтронів, але різним масовим числом. Вони отримали назву *ізотони* – ${}_{6}^{14}\text{C}$, ${}_{7}^{15}\text{N}$.

Отже, *нукліди* – загальне поняття, яке охоплює ізотопи, ізобари та ізотони.

2.2 ПОДВІЙНА ПРИРОДА ЕЛЕКТРОНУ

Розглянемо закономірності поведінки електронів в атомі.

Періодичність зміни властивостей елементів, розташованих в порядку зростання заряду ядра (атомного номера елемента), обумовлена періодичністю зміни в будові електронної оболонки атомів. Тому вивчення цих оболонок – найважливіше завдання хімії.

Рух *електронів* навколо ядра атома не може бути пояснений законами класичної механіки.

У 20-х роках ХХ сторіччя було встановлено, що електрон має корпускулярно-хвильову природу. Згідно теорії *Л. де Бройля* (1924 р.), електрону з імпульсом

$$p = \frac{m \cdot v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

відповідає хвильовий процес з довжиною хвилі λ , тобто

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

де ν – частота хвилі; m – маса частинки; c – швидкість світлу; h – стала Планка. У загальному випадку – *чим менше маса частинки, тим більше довжина хвилі.*

Найхарактернішою особливістю *електронів* є подвійність їх поведінки, що полягає в здатності проявляти одночасно як властивості частинок, так і властивості хвиль: подібно до частинки,

електрони володіють масою і зарядом; рухомий же потік електронів проявляє хвильові властивості, наприклад, здатністю до дифракції.

Для електрона не можна одночасно визначити його координати в атомі і швидкість. Електрон може знаходитися в будь-якій частині простору навколо ядра, проте вірогідність його знаходження в різних частинах цього простору різна. Простір навколо ядра, в якому вірогідність знаходження електрона достатньо велика, називається *орбіталью*.

2.2.1 ПОНЯТТЯ ПРО ХВИЛЬОВУ ФУНКЦІЮ

Для елементарних частинок *В. Гейзенберг* сформулював *принцип невизначеності*, згідно якому *неможливо одночасно визначити положення частинки в просторі і її імпульс*.

Отже, не можна розрахувати траєкторію руху електрона в полі ядра, можна лише оцінити вірогідність його знаходження в атомі за допомогою *хвильової функції* Ψ , яка замінює класичне поняття траєкторії.

Хвильова функція Ψ характеризує амплітуду хвилі залежно від координат електрона, а її квадрат (Ψ^2) визначає просторовий розподіл електрона в атомі. У найпростішому варіанті хвильова функція залежить від трьох просторових координат (x, y, z) і дає можливість визначити вірогідність знаходження електрона в атомному просторі або його *орбіталь*.

Таким чином, атомна орбіталь (АО) – *область атомного простору, в якому вірогідність знаходження електрона найбільша*.

Рівняння хвильової функції виводять при розв'язанні основоположного співвідношення хвильової механіки – *рівняння Шредінгера*. (Точне розв'язання цього рівняння можна провести для атома *гідрогену* або *гідрогеноподібних іонів*, для багатоелектронних систем використовуються різні наближення).

Поверхня, що обмежує 90-95% вірогідності знаходження електрона або електронної густини, називають *граничною*. Атомна орбіталь і густина електронної хмари мають однакову граничну поверхню (*форму*) і однакову просторову орієнтацію.

2.2.2 КВАНТОВІ ЧИСЛА

Атомні орбіталі електрона, їх енергія і напрям в просторі залежать від чотирьох параметрів – *квантових чисел*.

1. *Головне квантове число n* – воно визначає енергію електрона в атомі Гідрогену і одноелектронних системах (He^+ , Li^+ і т.п.).

В цьому випадку енергія електрона

$$E_{\bar{e}} = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2} \quad \text{або} \quad E_{\bar{e}} = -13,6 \cdot \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$$

n приймає значення від 1 до ∞ .

Чим менше n , тим більше енергія взаємодії електрона з ядром. При $n = 1$ атом гідрогену знаходиться в основному стані, при $n > 1$ – в збудженому.

У багатоелектронних атомах електрони з однаковими значеннями n утворюють шар або рівень, що позначається літерами К, L, M, N, O, P та Q. Літера К відповідає першому рівню, L – другому і т.д.

2. *Орбітальне квантове число l* характеризує форму орбіталей і приймає значення від 0 до $(n - 1)$. Окрім числових l має буквені позначення.

Числове позначення l	0	1	2	3	4	...
Буквене позначення l	s	p	d	f	g	...

Електрони з однаковим значенням l утворюють підрівень.

Квантове число l визначає квантування орбітального моменту кількості руху електрона

$$\mu_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

у сферично симетричному кулонівському полі ядра.

3. *Магнітне квантове число m_l* . Воно визначає просторове розташування атомної орбіталі і приймає цілі значення від $-l$ до $+l$ через нуль, тобто має $2l + 1$ значень.

Розташування орбіталі характеризується значенням проекції вектора орбітального моменту кількості руху M_z на яку-небудь вісь координат (зазвичай вісь z):

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi} = \hbar \cdot m_l$$

Орбіталі одного підрівня ($l = const$) мають однакову енергію. Такий стан називають виродженням по енергії. Так *p-орбіталь* – триразово, *d* – п'ятикратно, а *f* – семикратно вироджені.

Квантові числа n , l і m_l не повністю характеризують стан електрона в атомі. Експериментально встановлено, що електрон має ще одну властивість – *спін*. Спрощено спін можна представити як обертання електрона навколо власної осі.

4. Спінове квантове число m_s має тільки два значення $+1/2$, і $-1/2$ що є двома проекціями кутового моменту електрона на виділену вісь.

Електрони з різними m_s позначаються стрілками, направленими вгору \uparrow і вниз \downarrow .

2.3 ЕЛЕКТРОННІ РІВНІ ТА ОРБІТАЛІ

В багатоелектронних атомах, як і в атомі гідрогену, стан електрона визначається значеннями тих же чотирьох квантових чисел, проте в цьому випадку електрон знаходиться не тільки в полі ядра, але і в полі інших електронів. Тому енергія в багатоелектронних атомах визначається не тільки головним, але і орбітальним квантовим числом, а вірніше їх сумою:

- енергія атомних орбіталей зростає у міру збільшення суми $(n + l)$;
- при однаковій сумі спочатку заповнюється рівень з меншим n і більшим l .

Енергія атомних орбіталей зростає згідно ряду

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \\ \approx 5f \approx 6d < 7p$$

Отже, чотири квантові числа описують стан електрона в атомі і характеризують енергію електрона, його спін, форму електронної хмари і його орієнтацію в просторі.

Під час переходу атома з одного стану в інший відбувається перебудова електронної хмари, тобто змінюються значення квантових чисел, які супроводжується поглинанням або випромінюванням атомом квантів енергії.

2.3.1 ЗАПОВНЕННЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Заселення електронами АО здійснюється згідно з принципом *найменшої енергії* – принципом Паулі і правилом Гунда.

Подібно до будь-якої системи, атоми прагнуть до мінімуму енергії. Це досягається за певним розподілом електронів по орбіталях, яке можна оцінити на основі таких закономірностей:

1. *Принцип Паулі: у атомі не може бути двох електронів з однаковим значенням всіх чотирьох квантових чисел.*

Тобто цей принцип *забороняє* в багатоелектронному атомі знаходитися електронам з однаковим набором квантових чисел.

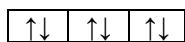
Це означає, що два будь-які електрона в атомі (молекулі або іоні) повинні відрізнитися один від одного значенням хоча б одного

квантового числа, тобто на одній орбіталі може бути не більш чим двох електронів з різними спінами (*спарених електронів*). Кожен підрівень містить $(2l + 1)$ орбіталі, на яких розміщуються не більш $2(2l + 1)$ електронів.

Звідси витікає, що місткість s-орбіталей – 2



p-орбіталей – 6



d-орбіталей – 10



f-орбіталей – 14 електронів і т.д.

Якщо число електронів при заданому l підсумувати від 0 до $(n - 1)$, то отримуємо формулу *Бора-Бьюрі*, за допомогою якої визначають загальне число електронів на рівні з заданим n :

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$$

Ця формула не враховує міжелектронну взаємодію і перестає виконуватись при $n \geq 3$.

- Правило Гунда: *електрони розташовуються на однакових орбіталях так, щоб сумарний спін був максимальний.*

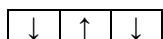
Тобто для орбіталей з однаковими енергіями (*вироджені*) найменшою енергією володіє електронна конфігурація з максимальним спіном. Це означає, що якщо на p-орбітали три електрони, то вони розташовуються так:



їх сумарний спін дорівнює:

$$\sum m_s = \left| -\frac{1}{2} \right| + \left| -\frac{1}{2} \right| + \left| -\frac{1}{2} \right| = \frac{3}{2}$$

а не так:



в цьому разі

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

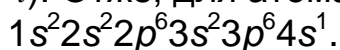
- Правило Клечковського: *порядок заповнення енергетичних станів визначається прагненням атома до мінімального значення суми головного і побічного квантових чисел, причому в межах фіксованого значення $(n + l)$ насамперед заповнюються стани, які відповідають мінімальному значенням n .*

Розглянемо приклади, які пояснюють приведені закономірності.

1. Застосування правила Клечковського для *Калію* ($Z = 19$) і *Скандію* ($Z = 21$).

Попередній *Калію* елемент *Аргон* ($Z = 18$) має наступний розподіл електронів за орбіталями: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

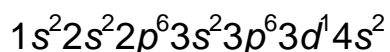
При розподілі електронів за орбіталями в атомі *K* у відповідності з правилом Клечковського перевага віддається орбіталі $4s$ (сума квантових чисел $(n + l)$ дорівнює $4 + 0 = 4$), не $3d$ (сума квантових чисел $(n + l)$ дорівнює $3 + 2 = 5$), як орбіталі, що має мінімальне значення $(n + l)$. Отже, для атома *Калію K*, маємо:



2. Попередній *Скандію* елемент *Кальцій* ($Z = 20$) має такий розподіл електронів за орбіталями: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

3 орбіталей $3d$ ($n + l$, яких дорівнює $3 + 2 = 5$) і $4p$ ($4 + 1 = 5$). При розподілі електронів в атомі *Sc* за орбіталями перевагу слід віддати орбіталі $3d$, як орбіталі, що має мінімальне значення $n = 3$ при однакових сумах квантових чисел $n + l$, рівних 5.

Тому скандій характеризується таким розподілом електронів за орбіталями:

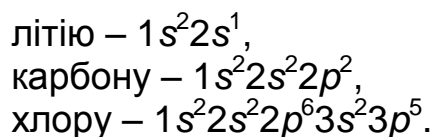


2.3.2 ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМУ У НОРМАЛЬНОМУ ТА ЗБУДЖЕНОМУ СТАНАХ

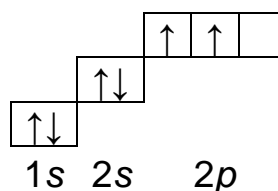
Розглянемо послідовне заповнення електронних оболонок атомів відповідно до наведених правил.

У записі електронних формул (або конфігурацій), що відображають цю послідовність, перша цифра відповідає головному квантовому числу n , літера після неї відповідає l , а правий верхній індекс дорівнює числу електронів в цьому стані.

Наприклад, електронна формула



Заселення електронних оболонок може бути представлено у вигляді квантових комірок, як це зроблено, наприклад, для електронної будови атома карбону



На відміну від електронних формул, тут використовуються не два, а всі чотири квантові числа. Видно, що енергія електронів в багатоелектронних атомах визначається як квантовим числом n , так і l ; електрони відрізняються значеннями m_l , а у спарених електронів різні тільки спіни. Вільна комірка в нашому прикладі означає вільну p -орбіталь, яку може займати електрон з орбіталі $2s$ при збудженні атома.

Лекція 4

2.4 ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

2.4.1 ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ АТОМІВ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЇХ ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

У елементів головних підгруп (це s - і p -елементи) кількість електронів на зовнішній оболонці дорівнює номеру групи.

У всіх d -елементів на зовнішній електронній оболонці знаходяться тільки два електрони, оскільки у них заповнюються d -орбіталі передзовнішнього шару. Тому вони і називаються d -елементами. Характер зміни властивостей в періоді біля цих елементів визначатиметься перш за все зміною стану передзовнішньої електронної оболонки. Тому у d -елементів в періоді властивості змінюються не так різко, як у s - або p -елементів, всі d -елементи є металами.

У f -елементів заповнюються в основному f -орбіталі, які закриті восьмиелектронною передзовнішньою і двоелектронною зовнішньою оболонками. Тому вплив електронної конфігурації f -оболонки на їх властивостях практично не відбивається, і f -елементи настільки схожі, що їх поміщають в одну клітинку таблиці.

Сучасна електронна теорія будови атома пояснює залежність властивостей елемента від електронної будови його атома та положення в періодичній системі. Енергетичні *рівні* та *підрівні*, орбіталі яких заповнені максимально, називаються *завершеними*. Вони – найбільш стабільні, стабільними є також напівзаповнені підрівні p^3 і d^5 . Тому деякі елементи мають аномальні конфігурації (Cr, Mo, Pd). Зовнішній енергетичний рівень з електронною конфігурацією s^2p^6 – *завершений*.

Перший енергетичний рівень є завершеним за конфігурацією $1s^2$.

Атоми інертних елементів (He, Ne, Ar, Kr, Xe) мають завершені зовнішні енергетичні рівні і тому не вступають у хімічні реакції (за винятком Ксенону).

У атомів всіх інших елементів зовнішні енергетичні рівні

незавершені, атоми металів, вступаючи в хімічну реакцію, втрачають електрони зовнішніх енергетичних підрівнів, які слабо зв'язані з ядром. Здатність елемента віддавати електрони можна вважати мірою металевості. Для порівняння металічних властивостей елементів використовують спеціальну величину – енергію іонізації.

2.4.2 ЕНЕРГІЯ ІОНІЗАЦІЇ

Енергія іонізації (E_i) – це кількість енергії, яка необхідна для відриву від атома найбільш слабо зв'язаного з ним електрона.

Цю величину виражають у електрон-вольтах на атом (еВ/атом) або в СІ в кілоджоулях на моль (кДж/моль)

$$1 \text{ еВ/атом} = 96,5 \text{ кДж/моль.}$$

Енергія іонізації атомів виявляє періодичну залежність від електронної будови елементів (рис. 2.1).

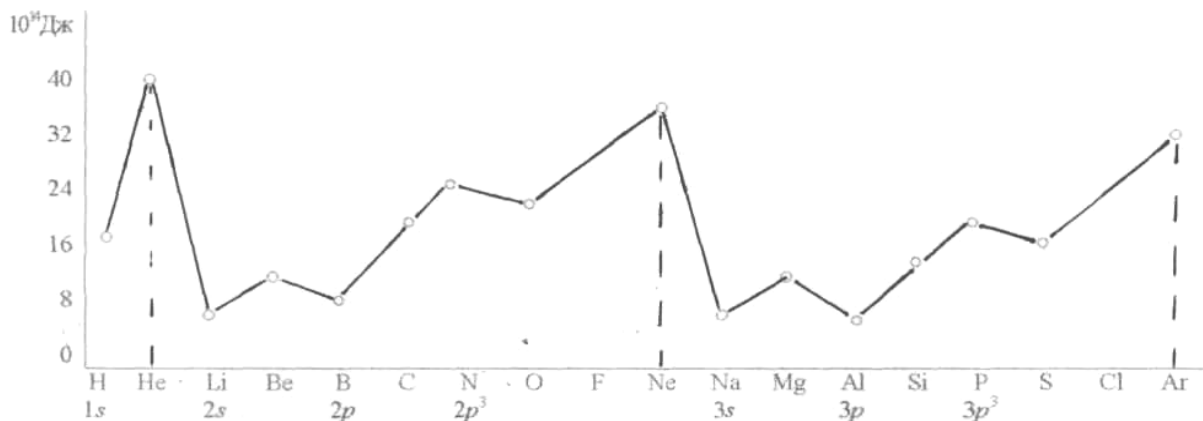


Рис. 2.1 – Енергії іонізації атомів елементів I-III періодів.

2.4.3. СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНУ

Атоми неметалів у зовнішньому енергетичному рівні мають чотири й більше електронів, які міцно зв'язані з ядром. Атоми неметалів, вступаючи в хімічну реакцію, як правило, приєднують електрони. Для порівняння неметалічних властивостей використовують спеціальну величину – спорідненість до електрона.

Спорідненість до електрона (E_c) – це кількість енергії, яка виділяється або поглинається під час приєднання одного електрона до нейтрального атома ($E + e = E^-$).

Спорідненість до електрона теж вимірюють у електрон-вольтах на атом (еВ/атом) або в кілоджоулях на моль (кДж/моль).

СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНА ДЕЯКИХ АТОМІВ

Атоми	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E_C , eV	0,75	0,19	0,82	-0,19	0,33	1,24	0,05	1,47	3,50	-0,57

Найбільше значення спорідненості до електрона мають елементи головної підгрупи сьомої групи (F, Cl, Br, I) – типові неметали.

2.4.4 РАДІУСИ АТОМІВ ТА ІОНІВ

За радіус вільного атома приймають положення головного максимуму густини зовнішніх електронних оболонок. Це так званий *орбітальний радіус*.

При вивченні будови молекул та кристалів, атоми і іони можна розглядати як такі, що мають *ефективний радіус*, залежний від типу хімічного зв'язку. Якщо розглядати тільки відносні величини атомних радіусів, то легко виявити періодичність їх залежності від номера елемента.

У періодах орбітальні атомні радіуси по мірі збільшення заряду ядра Z загалом монотонно зменшуються через зростання ступеня взаємодії зовнішніх електронів з ядром.

У підгрупах радіуси в основному збільшуються через зростання числа електронних оболонок.

ОРБІТАЛЬНІ І ЕФЕКТИВНІ РАДІУСИ ДЕЯКИХ АТОМІВ І ІОНІВ

Атоми	r_{orb} , нм	Катіон	r_{orb} , нм	r_{ef} , нм
Li	0,157	Li ⁺	0,019	0,068
Na	0,180	Na ⁺	0,028	0,098
K	0,216	K ⁺	0,059	0,133
Rb	0,229	Rb ⁺	0,073	0,149

В s - і p -елементів зміна радіусів як в періодах, так і в підгрупах яскравіша, ніж у d - і f -елементів, оскільки d - і f -електрони внутрішні. Зменшення радіусів в d - і f -елементів у періодах називається *d - і f -стисненням*. Наслідком f -стиснення є те, що атомні радіуси електронних аналогів d -елементів п'ятого і шостого періодів практично однакові: так для Zn – Hf вони лежать в межах 0,160-0,159 нм (*нанометрів*), а для Nb – Ta складають 0,145-0,146 нм. Ці елементи через близькість їх властивостей називаються *елементами-близнюками*. При утворенні іона атомний радіус елемента змінюється. При цьому радіуси катіонів завжди менші, а радіуси аніонів – більші відповідних атомних радіусів (див. табл.).

ОРБИТАЛЬНІ І ЕФЕКТИВНІ РАДІУСИ ДЕЯКИХ АТОМІВ І ІОНІВ

АТОМИ	$r_{\text{орб}}, \text{нм}$	Аніони	$r_{\text{орб}}, \text{нм}$	$r_{\text{еф}}, \text{нм}$
F	0,039	F ⁻	0,040	0,133
Cl	0,073	Cl ⁻	0,074	0,181
Br	0,087	Br ⁻	0,089	0,196
I	0,107	I ⁻	0,109	0,220

2.4.5 ПЕРІОДИЧНИЙ ХАРАКТЕР ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ

Розглянемо, як змінюється будова атомів і хімічні властивості елементів у межах одного періоду, наприклад, третього (табл. 2.1). Атом кожного елемента цього періоду має три енергетичні рівні.

Таблиця 2.1 – ВЛАСТИВОСТІ АТОМІВ ЕЛЕМЕНТІВ ТРЕТЬОГО ПЕРІОДУ

Хімічний елемент	Група	Заряд ядра, одиниці елементарного електричного заряду	Електронна конфігурація, [Ne]...	Атомний радіус, нм	Енергія іонізації, еВ	Спорідненість до електрона, еВ
Na	I	+ 11	3s ¹	0,17	5,14	0,3
Mg	II	+ 12	3s ²	0,13	7,64	-0,2
Al	III	+ 13	3s ² 2p ¹	0,13	5,98	0,2
Si	IV	+ 14	3s ² 2p ²	0,11	8,15	1,8
P	V	+ 15	3s ² 2p ³	0,09	10,49	0,8
S	VI	+ 16	3s ² 2p ⁴	0,08	10,36	2,1
Cl	VII	+ 17	3s ² 2p ⁵	0,07	13,01	3,6
Ar	VIII	+ 18	3s ² 2p ⁶	0,07	15,75	-0,4

При збільшенні заряду ядер атомів елементів одного періоду зменшується радіус атома і зростає число зовнішніх електронів. Притягання зовнішніх електронів до ядра посилюється, енергія іонізації та спорідненість до електрона збільшуються. Відхилення від цієї тенденції у Магнія, Фосфора та Аргону пояснюється підвищеною стабільністю заповненого 3s-підрівня у Магнія, 3p-підрівня у Аргона та напівзаповненого 3p-підрівня у фосфора. Тому в ряду у кожного нового елемента поступово посилюються неметалеві властивості та послаблюються металеві.

Так, третій період починається типовим лужним металом – *Натрієм*. За ним знаходиться другий типовий метал – *Магній*, металеві властивості якого слабкіші, ніж у *Натрія*. Наступний метал – *Алюміній*, у деяких сполуках він виявляє неметалеві властивості. Елементи Si, P, S, Cl також мають неметалеві властивості, які посилюються від Si до Cl. *Хлор* – типовий неметал. Період закінчується інертним елементом – *Аргоном*.

Такі зміни хімічних властивостей елементів спостерігаються в усіх періодах. У великих періодах металеві властивості послаблюються, а неметалічні посилюються повільніше, ніж у малих. Це пояснюється тим, що періоди містять *d*- або *f*-елементи (*перехідні*). Таким чином, хімічні властивості елементів змінюються періодично зі зміною їх порядкового номера та будови електронної оболонки.

Розглянемо, як змінюються будова атома і хімічні властивості елементів головних підгруп на прикладі ІА групи (табл. 2.2).

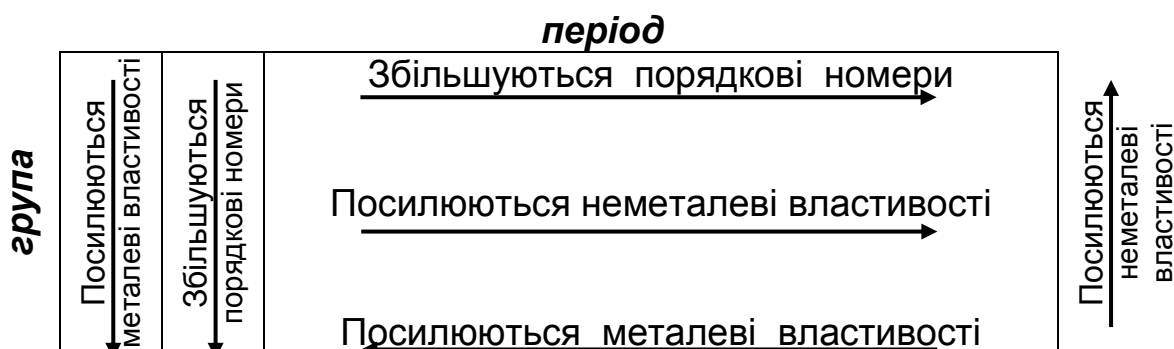
Елементи однієї підгрупи мають однакову будову зовнішнього енергетичного рівня та подібні хімічні властивості. В атомах усіх елементів ІА групи зовнішній енергетичний рівень містить один електрон на *s*-підрівні. Але радіус атома і число *енергетичних рівнів* зростають зі збільшенням порядкового номера елемента (заряду ядра). При цьому притягання зовнішніх електронів до ядра послаблюється, енергія іонізації зменшується. Тому в головних підгрупах зі збільшенням порядкового номера елементів (тобто зверху до низу) їх металеві властивості посилюються, а неметалеві послаблюються.

Таблиця 2.2 – ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Елемент	Хімічний знак	Порядковий номер	Відносна атомна маса	Електронна конфігурація	Температура плавлення, °С	Густина, кг/м ³	Атомний радіус, нм	Енергія іонізації, еВ	Електро-негативність	Стандартний потенціал, В
Літій	Li	3	6,490	[He] 2s ¹	180,5	530	0,155	5,39	1,0	2,04
Натрій	Na	11	29,991	[He] 3s ¹	97,8	970	0,189	5,14	0,9	2,71
Калій	K	19	39,100	[Ar]4s ¹	63,7	860	0,236	4,34	0,8	2,92
Рубідій	Rb	37	85,48	[Kr]5s ¹	38,9	1530	0,248	4,18	0,8	2,90
Цезій	Cs	55	132,91	[Xe] 6s ¹	28,7	1870	0,262	3,89	0,7	3,01
Францій	Fr	87	223*	[Rn]7s ¹	8,0	2480	0,37	3,83	0,8	-

223* – масове число найбільш стійкого ізотопу елемента.

Зміну властивостей елементів у періодах і групах схематично можна зобразити таким чином:



Звідси випливає, що найсильніші металеві властивості виявлені у *Цезія*, а неметалеві – у *Флуора*.

Поділ елементів на метали та неметали відносний. Як відомо, існують елементи, сполуки яких мають амфотерні властивості. Таким чином, число електронів зовнішнього енергетичного рівня атомів змінюється періодично із зростанням зарядів ядер атомів (повторюється через період). Тому властивості хімічних елементів змінюються періодично (повторюється через період).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Як влаштована електронна оболонка атома?
2. Назвіть основних типи атомних орбіталей.
3. Перерахуйте і охарактеризуйте квантові числа електрона.
4. Що таке енергетичний рівень?
5. Яка послідовність енергетичних рівнів в багатоелектронних атомах.
6. Скільки енергетичних рівнів може бути при заданому l ?
7. Напишіть всі квантові числа електронів в атомі бору.
8. Напишіть електронні формули Al, Cl⁻, K⁺, Fe³⁺, Gd³⁺.
9. Визначити місцезнаходження в періодичній системі **s**-, **p**-, **d**- і **f**-елементів.
10. Скільки елементів відносяться до головних підгруп?
11. Виділіть з періодичної таблиці всі **d**-елементи.
12. Які сімейства елементів вам відомі?
13. Перерахуйте найважливіші властивості атомів, які характеризують їх періодичність.
14. Як міняється електронегативність в періоді і підгрупі?
15. Як співвідносяться між собою атомні та іонні радіуси?
16. Чим обумовлено *f*-стиснення? У чому виявляється *f*-стиснення?
17. Вкажіть всі елементи, що відносяться до неметалів.

ТЕМА III ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

За допомогою електронної теорії будови атомів було знайдено пояснення, яким чином атоми поєднуються в молекули, тобто встановлена природа та механізм утворення *хімічного зв'язку*.

Хімічний зв'язок – це взаємодія двох або декількох атомів, у результаті якої утворюється хімічно стійка дво- або багатоатомна система (наприклад, молекула чи кристал).

Отже, під час формування кристалів або молекул утворюються хімічні зв'язки, а в процесі розпаду кристалів або молекул вони руйнуються. Утворення хімічного зв'язку супроводжується зменшенням *повної енергії системи*.

В основі теорії хімічного зв'язку лежать уявлення про електронну взаємодію. Найбільш стійкими угрупованнями електронів є завершені зовнішні електронні шари атомів інертних елементів. Незавершені зовнішні електронні шари всіх інших елементів є нестійкими угрупованнями електронів. Під час поєднання атомів з незавершеними зовнішніми електронними шарами перебудовуються їхні електронні оболонки – неспарені електрони різних атомів утворюють електронні пари, які є спільними для двох чи більше атомів або зміщуються до одного з них.

3.1 МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Метод валентних зв'язків (МВЗ) інакше називають *теорією локалізованих електронних пар*, оскільки в основі методу лежить припущення, що хімічний зв'язок між двома атомами здійснюється за допомогою однієї або декількох електронних пар, які локалізовані переважно між ними. Зв'язок в МВЗ завжди двохелектронний і обов'язково двоцентровий. Число елементарних хімічних зв'язків, які здатні утворювати атом або іон, дорівнює його валентності. Тобто, в утворенні хімічного зв'язку беруть участь валентні електрони. Хвильова функція, яка описує стан електронів, що утворюють зв'язок, називається *локалізованою орбіталлю* (ЛО).

Відзначимо, що електрони, які описуються ЛО, відповідно до *принципу Паулі* повинні мати протилежно направлені спіни, тобто в МВЗ всі спіни спарені, і всі молекули мають бути діамагнітні. Отже, МВЗ принципово не може пояснити магнітні властивості молекул.

Проте, принцип локалізованих зв'язків має ряд важливих переваг, одна з яких – його надзвичайна наочність. МВЗ досить добре, наприклад, передбачає валентні можливості атомів і

геометрію молекули, що утворюється. Остання обставина пов'язана з так званою *гібридизацією орбіталей* (ГО), яка була введена для пояснення того факту, що двоелектронні двоцентрові хімічні зв'язки, утворені за рахунок ГО в різних енергетичних станах, мають однакову енергію. Так, $\text{Be}(2s^1 1p^1)$, $\text{B}(2s^1 2p^2)$, $\text{C}(2s^1 2p^3)$ утворюють за рахунок s - і p -орбіталей відповідно два, три і чотири зв'язки, а тому один з них має бути міцнішим за інші. Проте досвід показує, що в BeH_2 , BCl_3 , CH_4 всі зв'язки рівноцінні. У BeH_2 кут зв'язку дорівнює 180° , у BCl_3 – 120° , а у CH_4 – $109^\circ 28'$.

3.1.1 ГІБРИДИЗАЦІЯ ОРБІТАЛЕЙ

Згідно з уявленням про гібридизацію, хімічні зв'язки утворюються змішаними – гібридними орбіталями (ГО), які є лінійною комбінацією АО даного атома (s - і p -АО Be, B, C), мають однакову енергію і форму, певну орієнтацію в просторі (*симетрію*). Так s - і p -орбіталі дають дві sp -ГО, розташовані під кутом 180° одна до одної.

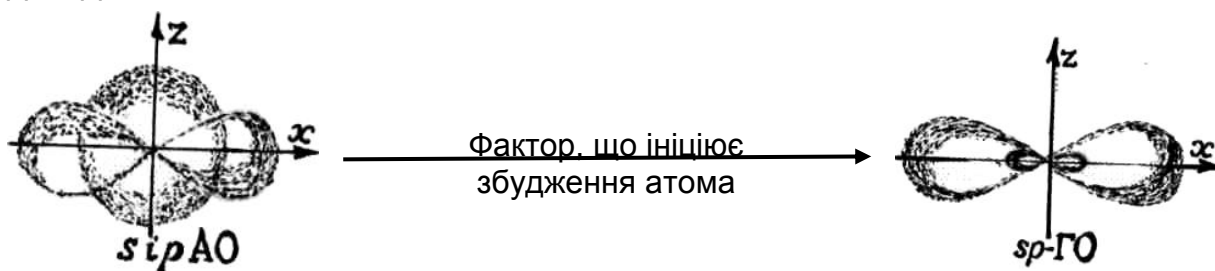


Рис. 3.1 – Утворення двох sp -ГО з s - і p -орбіталей


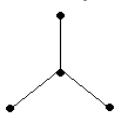
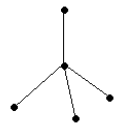
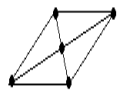
У молекулі CH_4 гібридні орбіталі з чотирьох АО Карбона (одна s і три p орбіталі), називаються sp^3 -орбіталями, вони повністю еквівалентні енергетично і просторово направлені до вершин тетраедра.

Таким чином, коли один атом утворює декілька зв'язків, а його валентні електрони належать різним орбіталям (s і p ; s , p і d), для пояснення геометрії молекул в МВЗ необхідно залучати теорію гібридизації атомних орбіталей. Основні положення теорії наступні:

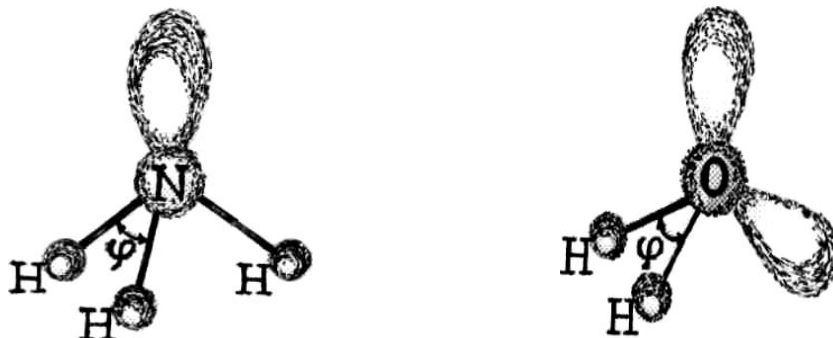
- Введення гібридних орбіталей служить для опису направлених локалізованих зв'язків.
- Гібридні орбіталі забезпечують максимальне перекривання АО в напрямку локалізованих σ -зв'язків.
- Число гібридних орбіталей дорівнює числу АО, що беруть участь в гібридизації.
- Гібридизують близькі за енергією валентні АО незалежно від того, заповнені вони в атомі повністю, наполовину або порожні.

У гібридизації беруть участь АО, які мають спільні ознаки симетрії. Згідно табл. 3.1, молекули, утворені атомами з гібридними орбітальми, мають вигляд правильних геометричних фігур з певними кутами: 180° , 120° , $109^\circ 28'$, 90° . Такі молекули утворюються, коли всі периферійні атоми в багатоелектронній молекулі (або іоні) однакові та їх число збігається з числом гібридних орбіталей. Проте, якщо число гібридних орбіталей більше числа зв'язаних атомів, то частка гібридних орбіталей заселена електронними парами, які не приймають участь в утворенні зв'язку, – незв'язуючими або неподіленими електронними парами.

Таблиця 3.1 – ГІБРИДНІ ОРБИТАЛІ І ГЕОМЕТРІЯ МОЛЕКУЛ

<u>тип гібридизації</u>	<u>геометрії молекули</u>	<u>приклади</u>
sp	180° , лінійна 	H–Be–H HC≡CH
sp^2	120° , плоска тригональна 	H ₂ C=CH ₂ C ₆ H ₆ BCl ₃
sp^3	$109^\circ 28'$, тетраедр 	[NH ₄] ⁺ CH ₄ CCl ₄ H ₃ C–CH ₃
sp^2d	90° , квадратна 	[Ni(CN) ₄] ²⁻ [PtCl ₄] ²⁻

Як приклад розглянемо молекули NH₃ і H₂O. Атоми Нітрогену і Оксигену схильні до sp^3 -гібридизації. У Нітрогені на sp^3 -ГО, окрім трьох зв'язуючих пар електронів, утворюючих зв'язок з трьома



атомами гідрогену, залишається одна незв'язуюча пара. Саме вона, займаючи одну sp^3 -ГО, утворює кут φ зв'язку H–N–H, який дорівнює $107,3^\circ$. У молекулі H₂O таких незв'язуючих пар дві, і кут φ між H–O–H

рівний $104,5^\circ$. Електрони зв'язуючих і незв'язуючих пар по-різному взаємодіють між собою.

Чим сильніше міжелектронне відштовхування, тим більш умовна поверхня на сфері, яку займає електронна пара.

3.1.2 ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЕЛЕМЕНТІВ

Здатність атома хімічного елемента притягувати до себе спільні електронні пари називається електронегативністю.

Електронегативність елемента (EN) визначається сумою його енергій іонізації та спорідненості до електрона.

ВІДНОСНА ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЕЛЕМЕНТІВ

Період	Група						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2,1	-	-	-	-	-	-
2	Li 0,98	Be 1.5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
3	Na 0,93	Mg 1.2	Al 1,6	Si 1.9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
4	K 0,91	Ca 1,04	Ga 1.8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8

Чим більша електронегативність атома, тим сильніше він притягує спільну електронну пару.

Під час утворення ковалентного зв'язку спільні електронні пари зміщуються в бік більш електронегативного атома – Хлору у молекулі HCl, Оксигену в молекулі H₂O, Нітрогену в молекулі NH₃ тощо. Внаслідок цього зв'язки поляризуються: на атомі з вищою електронегативністю (Cl, O, N) виникає від'ємний заряд ($-q$), а на атомі з нижчою (H) – позитивний ($+q$). Такі заряди атомів в молекулі називаються *ефективними*. Експериментально встановлено, що в молекулі HCl $q_{(Cl)} = -0,18$; $q_{(H)} = +0,18$.

У періоді електронегативність елементів зростає із збільшенням порядкового номера елемента, тобто зліва направо. На початку періоду містяться елементи, електронегативність яких низька (*метали*), а в кінці – найбільш електронегативні (*неметали*). В групі електронегативність елементів зменшується із зростанням порядкового номера, тобто згори донизу. Найбільш

електронегативним у періодичній системі є *Флуор*. Інертні елементи електронегативності не мають.

За зростанням електронегативності хімічні елементи можна розташувати в наступній послідовності:

Rb, K, Na, Li, Sr, Ca, Mg, Be, In, Al, Sn, Ga, Sb, Si, B, As, H, Te, P, C, Se, I, S, Br, Cl, N, O, F

Електронегативність застосовують як якісну характеристику для визначення напрямку зміщення спільних електронних пар під час утворення молекул, тобто для оцінки *полярності хімічного зв'язку* в різних сполуках і пояснення їх хімічної поведінки.

Чим більшою є різниця електронегативностей атомів, що з'єднані, тим більш полярний зв'язок між ними.

3.1.3 ПОЛЯРНІСТЬ ТА ДИПОЛЬНИЙ МОМЕНТ ЗВ'ЯЗКУ

Полярність молекули визначається різницею електронегативностей атомів, що утворюють двоцентровий зв'язок, геометрією молекули, а також наявністю неподілених електронних пар, оскільки частка електронної густини в молекулі може бути локалізована не в напрямку зв'язків.

Полярність зв'язку може бути виражена через її дипольний момент μ , який дорівнює добутку елементарного заряду електрона (q_e) на довжину диполя (l):

$$\mu = q_e \times l,$$

Диполь – система з двох рівних, але протилежних за знаком зарядів, що знаходяться на одиничній відстані один від одного.

Таким чином, полярність зв'язку виражається через її іонну складову, тобто через зсув електронної пари до більш електронегативного атома.

Дипольний момент вимірюється в *кулон-метрах* (Кл·м) або в *дебаях* (D):

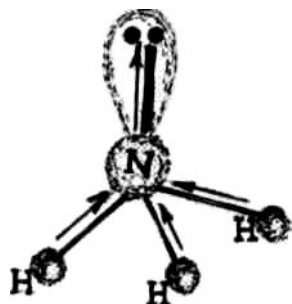
$$1D = 0,333 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$

3.1.4 ПОЛЯРНІСТЬ МОЛЕКУЛ

Полярність молекули виражається через її дипольний момент, який дорівнює векторній сумі всіх дипольних моментів зв'язків молекули.

Наприклад, для лінійної молекули CO_2 $\mu = 0$, але для SO_2 $\mu = 1,79$ D внаслідок її кутової будови. Дипольні моменти NF_3 і NH_3 при однаковій гібридизації атома Нітрогену (sp^3), приблизно однакової полярності зв'язків N–F і N–H, що слідує з різниці між *відносними електронегативностями (ВЕН)* елементів –

$BEH_N = 3$; $BEH_F = 4$; $BEH_H = 2,1$,
і схожій геометрії молекул істотно розрізняються, оскільки дипольний момент неподіленої пари електронів Нітрогену при векторному складанні в разі NH_3 $\mu = 1,46$ D,

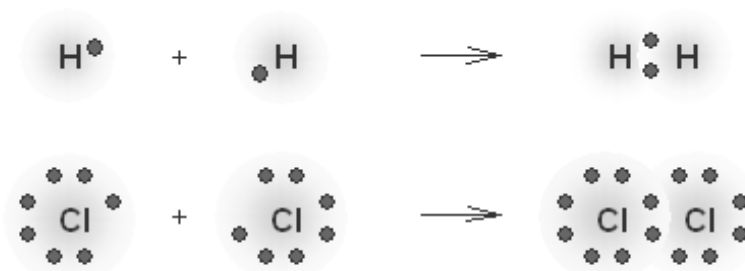


а в разі NF_3 $\mu = 2$ D.

3.1.5 КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

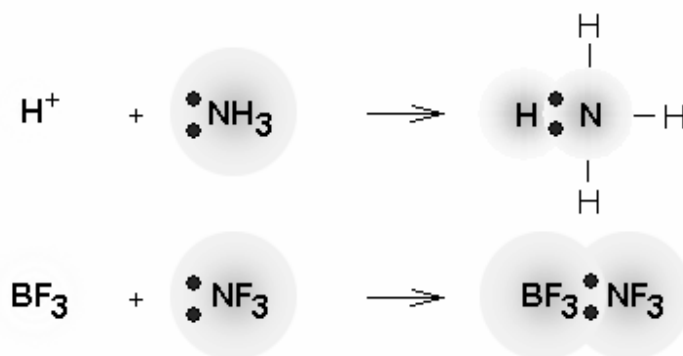
Ковалентний зв'язок – найбільш загальний вид хімічного зв'язку, який виникає за рахунок усупільнення електронної пари за допомогою:

- 1) обмінного механізму, коли кожен з взаємодіючих атомів постачає по одному електрону



або

- 2) за донорно-акцепторним механізмом, якщо електронна пара передається в спільне користування одним атомом (*донором*) іншому атому (*акцептору*)



3.1.5.1 ПОЛЯРИЗАЦІЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Класичний приклад *неполярного ковалентного зв'язку* (різниця електронегативностей дорівнює нулю) спостерігається у гомоядерних молекул: H–H, F–F.

Енергія двохелектронного двоцентрового зв'язку лежить в межах 200 – 2000 кДж·моль⁻¹.

При утворенні гетероатомного ковалентного зв'язку електронна пара зміщена до більш електронегативного атома, що робить такий зв'язок *полярним* (HCl, H₂O). Іонність полярного зв'язку у відсотках обчислюється за емпіричним співвідношенням:

$$16(\chi_A - \chi_B) + 3,5(\chi_A - \chi_B)^2,$$

де χ_A і χ_B – електронегативності атомів А і В молекули АВ.

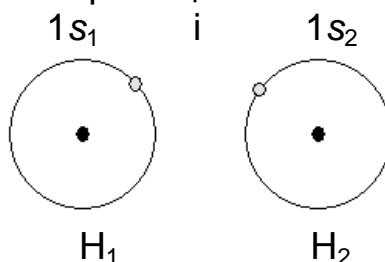
Окрім *поляризованості* ковалентний зв'язок має таку властивість як *насиченість* – здатність атома утворювати стільки ковалентних зв'язків, скільки у нього є енергетично доступних атомних орбіталей.

Лекція 6

3.2 МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Метод *молекулярних орбіталей* (МО) виходить з того, що кожен молекулярну орбіталь представляють у вигляді алгебраїчної суми (лінійної комбінації) атомних орбіталей.

Наприклад, в молекулі *гідрогену* при утворенні МО можуть брати участь тільки 1s атомні орбіталі двох атомів *Гідрогену*, які дають дві МО, що є сумою і різницею атомних орбіталей



Оскільки ядра у взаємодіючих атомах Гідрогену однакові, то і внесок атомних орбіталей буде однаковим, що забезпечується рівністю коефіцієнтів, з якими s-орбіталі беруть участь в лінійній комбінації ($C_1 = C_2 = C$). Оскільки повинна виконуватися вимога, що сума квадратів коефіцієнтів при АО рівна 1, то маємо $2C^2 = 1$, звідки:

$$C = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Опускаючи цей множник нормування, запишемо дві молекулярні орбіталі як суму і різницю АО атомів гідрогену:

$$MO_+ = 1s_1 + 1s_2$$

$$MO_- = 1s_1 - 1s_2$$

Електронна густина цих двох станів пропорційна $|\text{MO}_{\pm}|^2$. Оскільки в молекулі гідрогену взаємодія можлива тільки за віссю молекули, то кожна з MO_{\pm} може бути переозначена як

$$\sigma^{3B} = 1s_1 + 1s_2$$

і

$$\sigma^* = 1s_1 - 1s_2,$$

і названа відповідно *зв'язуючою* (σ^{3B}) і *розпушуючою* (σ^*) молекулярними орбіталями.

Електронна густина посередині між ядрами для σ^{3B} значна, а для σ^* дорівнює нулю. Негативно заряджена електронна хмара, яка сконцентрована в між'ядерному просторі, притягає позитивно заряджені ядра і відповідає зв'язуючій молекулярній орбіталі σ^{3B} . А МО з нульовою густиною в між'ядерному просторі відповідає розпушуючій орбіталі σ^* .

Стани σ^{3B} і σ^* відповідають різним рівням енергії, причому молекулярна орбіталь σ^{3B} має нижчу енергію в порівнянні з початковими АО двох невзаємодіючих атомів гідрогену $1s_1$ і $1s_2$ (рис. 3.2).

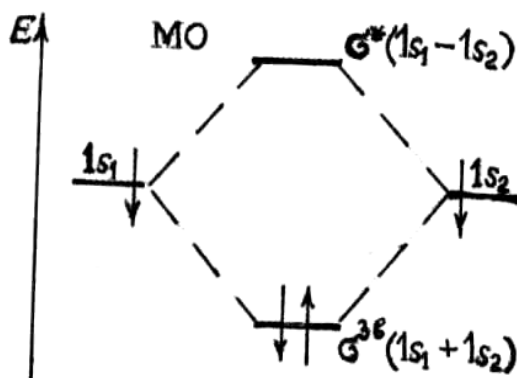


Рис. 3.2 – Енергетична діаграма атомних і молекулярних рівнів гідрогену

Перехід двох електронів на МО σ^{3B} сприяє пониженню енергії системи; цей енергетичний виграв дорівнює енергії зв'язку між атомами в молекулі гідрогену Н–Н. Навіть видалення одного електрона з МО $(\sigma^{3B})^2$ з утворенням $(\sigma^{3B})^1$ в молекулярному іоні H_2^+ залишає цю систему стійкішою, ніж окремо існуючі атом Н і іон H^+ .

Рис. 3.3 ілюструє зміну енергії МО σ^{3B} і σ^* залежно від між'атомної відстані r_{12} . При великій відстані r_{12} їх енергія буде мало відрізнятися від енергій АО $1s_1$ і $1s_2$.

При деякому r_{12}^0 енергія σ^{3B} досягне мінімуму і відповідатиме енергії зв'язку E_{3B} молекули Н–Н. При подальшому зближенні ядер енергії σ^{3B} і σ^* починають підвищуватися, оскільки сили відштовхування починають переважати над силами тяжіння. У молекулі ядра коливаються поблизу рівноважної відстані r_{12}^0 відповідного мінімуму енергії E_{3B} .

Приведена на рис. 3.3 енергетична діаграма МО справедлива для двохядерних утворень H_2^+ , H_2 , HHe , He_2^+ . Розподіл валентних електронів по МО записують електронними формулами:

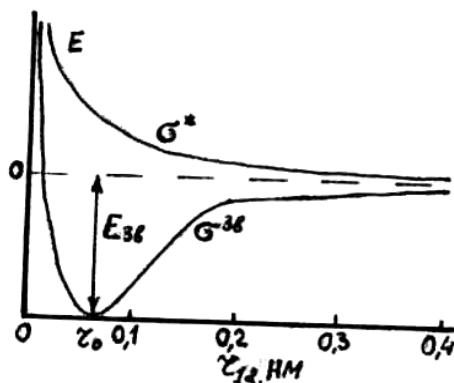
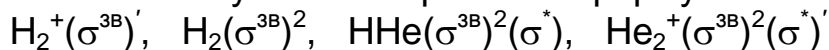


Рис. 3.3 – Енергії МО в H_2 залежно від між'ядерної відстані (r_{12}).

Заселення електронами зв'язуючої МО σ^{3B} стабілізує систему, а заселення розпушуючих – дестабілізує її.

Згідно методу МО порядок (кратність) зв'язку n визначається напіврізницею числа зв'язуючих $N_{зв}$ і розпушуючих $N_{роз}$ електронів:

$$n = \frac{N_{зв} - N_{роз}}{2}$$

При нульовій кратності зв'язку, як у разі He_2 , молекула не утворюється.

3.3 ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

Іонний зв'язок – окремий випадок ковалентного зв'язку – коли електронна пара, яка утворилася між атомами, повністю належить більш електронегативному атому, що стає аніоном.

Основою для виділення цього зв'язка в окремий тип служить та обставина, що сполуки з таким зв'язком можна описувати в електростатичному наближенні, вважаючи іонний зв'язок як обумовлений тяжінням позитивних і негативних іонів. Взаємодія іонів протилежного знаку не залежить від *напрямку*, а кулонівські сили не володіють властивістю *насиченості*. Тому кожен іон в іонній сполуці притягує таке число іонів протилежного знаку, щоб утворилася кристалічна ґратка іонного типу. У іонному кристалі немає молекул. Кожен іон оточений певним числом іонів іншого знаку (координаційне число іона).

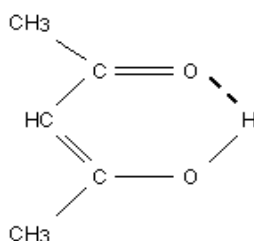
Іонні пари можуть існувати в газоподібному стані у вигляді *полярних молекул*. У газоподібному стані $NaCl$ має дипольний момент $\sim 3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, що відповідає зсуву 0,8 заряду електрона на довжину зв'язку 0,236 нм від Na до Cl, тобто $Na^{0,8+}Cl^{0,8-}$.

3.4 ГІДРОГЕННИЙ ЗВ'ЯЗОК

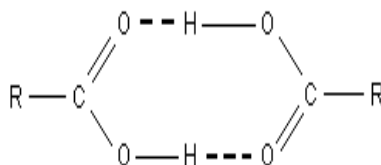
Його утворення обумовлено тим, що в деяких сполуках, внаслідок сильного зсуву електронної пари до електронегативного атома, атом гідрогену отримує ефективний позитивний заряд і може взаємодіяти з іншими електронегативними атомами (F, O, N, рідше Cl, Br, S) подібних сполук.

Енергія такої електростатичної взаємодії складає 20-100 кДж·моль⁻¹.

Гідрогенні зв'язки можуть бути *внутрішньо-* і *міжмолекулярними*. Внутрішньомолекулярний гідрогенний зв'язок утворюється, наприклад, в ацетилацетоні і супроводжується замиканням циклу:



Молекули *карбонових кислот* у неполярних розчинниках димерізують за рахунок двох міжмолекулярних гідрогенних зв'язків:



Виключно важливу роль гідрогенний зв'язок виконує в біологічних макромолекулах, таких неорганічних сполук як H₂O, H₂F₂, NH₃. За рахунок гідрогенних зв'язків вода характеризується в порівнянні з подібними сполуками – H₂E (E = S, Se, Te) такими високими температурами плавлення і кипіння. Якби гідрогенні зв'язки були відсутні, то вода плавилася б при –100°C, а кипіла при –80°C.

3.5 МЕТАЛЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

Він виникає в результаті часткової делокалізації валентних електронів, які досить вільно рухаються в ґратках металів, електростатично взаємодіючи з позитивно зарядженими іонами.

Сили зв'язку не *локалізовані* і не *направлені*, а завдяки делокалізації електронів метали володіють високою електропровідністю та мають досить значну теплопровідність.

3.6 МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Ван-дер-ваальсовий (міжмолекулярний) зв'язок – найбільш універсальний вид міжмолекулярного зв'язку, обумовлений силами *дисперсійної* (індукований диполь – індукований диполь), *індукційної* (постійний диполь – індукований диполь) і *орієнтаційної* (постійний диполь – постійний диполь) взаємодії між молекулами.

Енергія ван-дер-ваальсового зв'язку менше за гідрогенний і складає $2 - 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Хімічний зв'язок в твердих тілах. Властивості твердих речовин визначаються природою частинок, що займають вузли кристалічних ґраток і типом взаємодії між ними.

Тверді *Аргон* і *Метан* утворюють атомні і молекулярні кристали відповідно. Оскільки сили між атомами і молекулами в цих ґратках відносяться до типу слабких ван-дер-ваальсових, такі речовини плавляться при досить низьких температурах. Велика частина речовин, які при кімнатній температурі знаходяться в рідкому і газоподібному стані, при низьких температурах утворюють молекулярні кристали.

Температури плавлення іонних кристалів вищі, ніж атомних і молекулярних, оскільки електростатичні сили, які діють між іонами, набагато перевищують слабкі ван-дер-ваальсові сили. Іонні сполуки твердіші і крихкіші. Іонні кристали, що містять багатоатомні іони, мають нижчі температури плавлення:

так для NaCl $t_{\text{пл.}} = 801 \text{ }^\circ\text{C}$,
а для NaNO_3 $t_{\text{пл.}} = 311 \text{ }^\circ\text{C}$.

У ковалентних кристалах ґратки побудовані з атомів, утворених ковалентним зв'язком, тому ці кристали володіють високими твердістю, температурою плавлення і низькими тепло- і електропровідністю.

Кристалічні ґратки, утворені металами, називаються металевими. У вузлах таких ґраток знаходяться позитивні іони металів, в міжвузлях – валентні електрони (*електронний газ*).

Найбільшу температуру плавлення з металів мають *d*-елементи, це пояснюється наявністю в кристалах цих елементів ковалентного зв'язку, утвореного неспареними *d*-електронами.

Лекція 7

3.7 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Комплексні (*координаційні*) сполуки відносяться до численного класу сполук, склад яких може містити як неорганічні, так і органічні сполуки у вигляді нейтральних або заряджених частинок.

За своєю чисельністю координаційні сполуки займають друге місце після органічних.

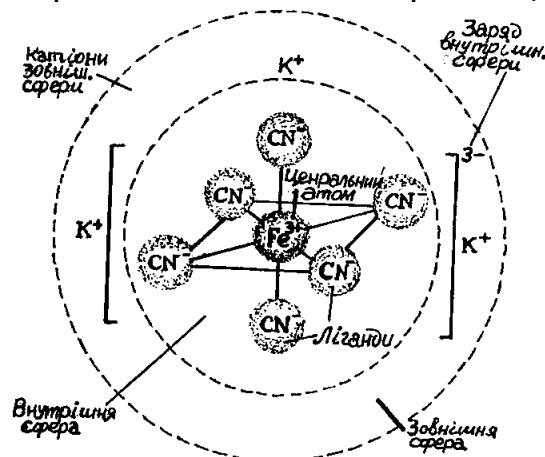
До комплексних відносять будь-які сполуки, утворені приєднанням одного або декількох іонів або молекул до одного або більш іонів або молекул. Тому така відома сполука як нашатир (NH_4Cl) відноситься до комплексних, в яких роль центрального атома грає Нітроген. Формально такі аніони як BH^{-4} , SO_4^{-2} , SiF_6^{-2} можна вважати за координаційні: *тетрагідридоборат(III)*, *тетраоксосульфат(VI)*, *гексафторосилікат(IV)*.

3.7.1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Щоб розібратися по суті процесів, при яких утворюються комплексні сполуки, коротко ознайомимося з координаційною теорією, запропонованою швейцарським хіміком А. Вернером (1893 р.) і доповненою Л. А. Чугаєвим, І. Л. Черняєвим, А. А. Грінбергом та ін.

Основні положення цієї теорії наступні:

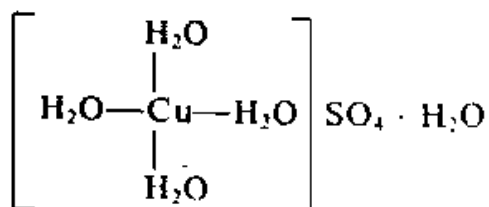
1. У комплексній сполуці один з іонів або атомів вважається за центральний, його називають *комплексоутворювач*.
2. Навколо центрального іона (атома) – комплексоутворювача розташовано (*координовано*) певне число протилежно заряджених іонів або полярних молекул, які називають *адендами*, а частіше – *лігандами*.
3. Центральний іон (атом) з лігандами утворює *внутрішню координаційну сферу* сполуки, яку при написанні беруть в квадратні дужки.
4. В більшості випадків число лігандів, безпосередньо пов'язаних з центральним іоном (атомом), називається *координаційним числом*, яке найчастіше набуває значень 2, 4, 6, 8.
5. Іони, які розташовуються на дальшій відстані від центрального іона (атома), утворюють *зовнішню координаційну сферу*.



Гексаціаноферат (III) калія

Таким чином, **координаційними** називають сполуки, які містять в одному з агрегатних станів групу іонів або нейтральних молекул (*лігандів*), в певному порядку розміщених (*координованих*) навколо атома (іона) – *комплексоутворювача*.

Система комплексоутворювач – ліганди називається *внутрішньою координаційною сферою*, що, як вже вказувалось, зазвичай відокремлюють квадратними дужками від *зовнішньої координаційної сфери*:



Сульфату тетрааквакупрат (II)

Формула координаційного іона або молекули записується, як правило, зліва направо в наступній послідовності: центральний атом (іон), аніонні, потім нейтральні ліганди з перерахуванням їх числа у вигляді правого нижнього індексу – $[\text{ML}_m\text{X}_n]^q$.

Серед координаційних сполук розрізняють:

- *катіонні* $[\text{Cr}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$;
- *аніонні* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- *катіон-аніонні* $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- *нейтральні* $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Назва координаційної сполуки-електроліту починається з аніона, що вживається в називному відмінку, потім слідує назва катіона в родовому відмінку.

Число лігандів кожного виду позначається грецькими приставками:

ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-.

Назва комплексного аніона складається з перерахування лігандів, кореня латинського найменування центрального атома і суфікса *-ат*; у дужках римською цифрою позначається ступінь його окислення або заряд координаційного іона:

$\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ – тетрахлорокупрат(II) калія;

у комплексному катіоні метали-комплексоутворювачі дається українська назва:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрома(III).

Назва координаційної частинки починається з переліку лігандів в алфавітному порядку в послідовності зворотного запису (справа наліво).

Ліганди зберігають звичайні назви, до аніонних лігандів додається суфікс «-о», $(\text{CH}_3\text{COO}^-$ – *ацетато-*, F^- – *флуоро-*,

ОН⁻ – гідроксо-), окрім NH₃ – амін-, H₂O – аква-, СО – карбоніл-, NO – нітрозил-.

Наприклад:

[Co(NO₂)₂(NH₃)₄]Cl – хлорид тетрааміндинітритокобальта(III),

[PtCl₄(H₂O)₂] – диакватетрахлорплатина(IV),

[Cr(NH₃)₆][Fe(CN)₆] – гексаціаноферат(III)гексамінхрома(III),

K₃[AlF₆] – гексафтороалюмінат(III) калія

або гексафтороалюмінат(III-) калія.

Найважливішим параметром комплексоутворювача і всієї координаційної сполуки є *координаційне число* (кч), яке вказує на ступінь окиснення центрального атома і число атомів лігандів, безпосередньо приєднаних до нього.

Ліганди характеризуються *дентатністю* (від англійського «*dent*» – зуб). До лігандів, здатних займати тільки одне координаційне місце (*монодентатних*), відносяться:

H₂O, NH₃, C₅H₅N – піридин (*py*)

інші полярні молекули (PPh₃)

однозарядні аніони CN⁻, I⁻, OH⁻ і т. п.

Деякі ліганди можуть займати більш ніж одне координаційне місце, якщо містять два і більш донорних (з вільною електронною парою) атома. Такі ліганди називають *полідентатними*:

NH₂–CH₂–CH₂–NH₂ (*en*) – етилендіамін,

NH₂–CH₂–COO⁻ (*gly*) – глікоколят.

З врахуванням дентатності *координаційне число* атома-комплексоутворювача дорівнює добутку числа лігандів у внутрішній координаційній сфері комплексу на їх дентатність.

3.7.2 СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК В РОЗЧИНАХ

Хімічні властивості комплексного іона з відомою електронною конфігурацією і геометричною будовою визначаються двома факторами:

а) здатністю рівноважної системи за певних умов до перетворень;

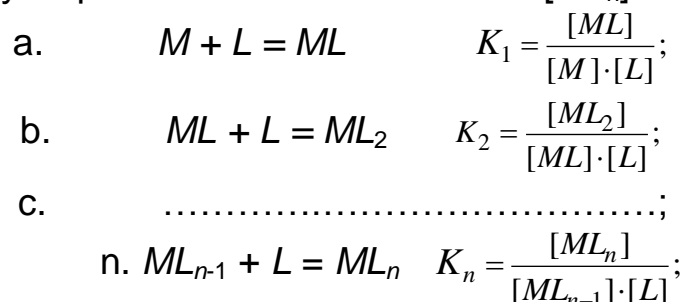
б) швидкістю, з якою можуть відбуватися перетворення, які ведуть до досягнення рівноважного стану системи.

Перший визначає термодинамічну, а другий – кінетичну стійкість комплексної сполуки.

Кінетична стійкість залежить від багатьох факторів, тому зазвичай піддається лише якісній оцінці.

В протилежність їй термодинамічна стійкість може бути легко охарактеризована кількісно за допомогою констант рівноваги. У розчині іон металу M і монодентатний ліганд L взаємодіють

ступінчасто з утворенням комплексного іона $[ML_n]$ за схемою:



де K_i – ступінчасті константи утворення (стійкості) окремих комплексів $[ML_i]$.

Оскільки в цій системі існує лише n незалежних рівноваг, повна константа процесу $M + nL = ML_n$ – є спільною константою утворення:

$$[ML_n] = \beta = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n = \prod_{i=1}^n K_i,$$

тобто

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Наприклад, для $[PbI_4]^{2-}$

$$\beta = \frac{[PbI_4]^{2-}}{[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^4}.$$

Чим більша константа стійкості, тим більш міцним є даний комплекс.

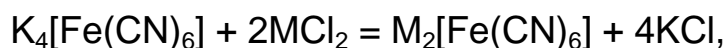
Утворення міцних комплексних іонів може бути використане для розчинення важкорозчинних електролітів. Концентрація іонів в розчині визначається величиною добутку розчинності такого електроліту.

Додаючи в розчин речовини, які утворюють з одним з його іонів комплексні сполуки, можна у багатьох випадках досягти розчинення осаду за рахунок комплексоутворення. Добитися цього тим легше, чим більше величина добутку розчинності і чим більша константа стійкості комплексного іона. Наприклад, хлорид арґентума $AgCl$ розчиняється в надлишку амоніаку, утворюючи $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Менш розчинний AgI в амоніаку практично нерозчинний, але розчиняється в тіосульфаті натрію $Na_2S_2O_3$ за реакцією



оскільки $\beta_{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}}$ на декілька порядків більше $\beta_{[Ag(NH_3)_2]^+}$.

Комплексні іони беруть участь в реакціях обміну з утворенням міцнішої або менш розчинної сполуки:



тут $M = Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}$.

3.7.3 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК В КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

Утворення хімічного зв'язку в комплексних сполуках пояснюється з використанням різних методів: *валентних зв'язків* (МВЗ), *молекулярних орбіталей* (ММО), а також специфічного наближення – *теорії кристалічного поля* (ТКП).

Теорія кристалічного поля виходить з того, що природа лігандів і їх розташування довкола центрального іона (*симетрія комплексу*) зменшують виродження *d*-орбіталей і змінюють їх енергію.

На відміну від методу валентних зв'язків, ТКП, ґрунтуючись на електронній конфігурації центрального атома, положенні лігандів в спектроскопічному ряді і симетрії комплексу, дозволяє не лише тлумачити, але і передбачати магнітні і спектроскопічні властивості комплексів.

З фізичної точки зору ТКП є вельми наближеною, оскільки враховує тільки електростатичну взаємодію між комплексоутворювачем і лігандами.

ТКП не дає пояснення стійкості комплексів з електронними конфігураціями центрального атома d^0 і d^{10} , проте існування подібних комплексів зрозуміло з позицій методу молекулярних орбіталей, який дозволяє описати їх електронну будову.

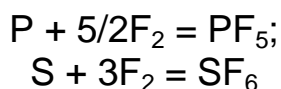
ММО ще називається *теорією поля лігандів* (ТПЛ). У рамки ММО укладаються і ТКП (розщеплювання *d*-орбіталей на d_ϵ і d_γ), і МВЗ, оскільки зв'язуючі орбіталі вже не є чистими орбіталями лігандів, а належать також і центральному атому.

3.7.4 РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

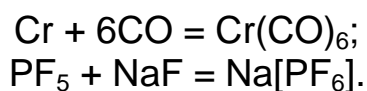
Реакції за участю координаційних сполук поділяються на такі основні типи:

- 1) приєднання, заміщення або відщеплення ліганда;
- 2) ізомеризації;
- 3) реакції зв'язаного ліганда;
- 4) реакції електронного перенесення.

1а. *Приєднання ліганда* супроводжується зміною ступеня окислення центрального атома і лігандів

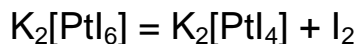


або з його збереженням

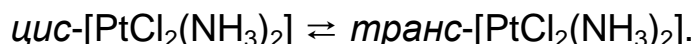


1б. *Заміщення ліганда з розривом зв'язку метал–донорний атом* кінетично співпадає з підвищенням їх констант утворення.

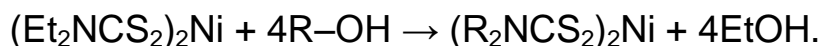
1в. *Відщеплення ліганда з розривом зв'язку супроводжується внутрішньомолекулярною окисно-відновною взаємодією*



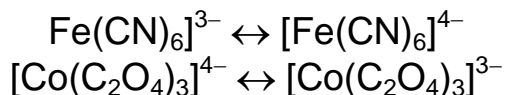
2. *Ізомеризація* – це поширене явище серед геометричних і оптичних ізомерів:



3. *Реакції зв'язаного ліганда* різноманітні і в деяких випадках служать основою отримання нових органічних і неорганічних сполук. При перекристалізації з R–OH *біс*-(діетилдітіокарбоната) Ni(II) легко протікає реакція переетерифікації



4. *Реакції електронного перенесення* супроводжуються зміною ступеню окиснення центрального іона і викликані утворенням стійкіших електронних конфігурацій за рахунок збільшення енергії стабілізації кристалічним полем (ЕСКП).



3.7.5 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ *p*- і *s*-елементів

Координаційні сполуки *p*-елементів відрізняються однією особливістю в порівнянні з комплексами *d*-металів, а саме, комплексоутворювач не містить неспарених електронів, тому до них не застосовується теорія кристалічного поля. Вони менш багаточисельні, ніж комплекси *d*-елементів, але їх представники грають вельми істотну роль в промислових реакціях і процесах життєдіяльності.

Як вже вказувалося на початку розділу, найбільш відомим прикладом комплексного катіона служить іон амонія NH_4^+ в якому реалізується sp^3 -гібридизація. Комплексний аніон BH_4^- з тією ж sp^3 -гібридизацією утворює солеподібні сполуки $M^+BH_4^-$.

Октаедричні комплекси з σ -зв'язками утворюють *p*-елементи, починаючи з третього періоду: $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[PF_6]^-$; $K_3[AlF_6]$ використовуються при електрохімічному отриманні алюмінію, а сполуки, в які входить комплексний аніон $[SnCl_6]^{2-}$, використовуються в деяких каталітичних процесах.

З координаційних сполук s-елементів слід згадати хлорофіл – Mg-порфіринові сполуки (основний компонент фотосинтезу) і валіноміцини – полієфіри похідні одноосновних карбонових кислот (іонофори) – здатні до селективного скріплення K^+ .

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Охарактеризуйте всі види хімічного зв'язку.
2. Перерахуйте основні правила методу молекулярних орбіталей (МО).
3. Дайте визначення зв'язуючим, незв'язуючим і розпушуючим МО.
4. Дайте схеми розподілу електронів по МО в молекулах H_2 , Li_2 , V_2C_2 , O_2 , LiH .
5. Як зміниться енергія зв'язку і між'ядерна відстань у O_2^+ в порівнянні з O_2 ?
6. Дати назву комплексній сполуці $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ і визначити заряд центрального іона, його координаційне число і можливі ізомери.
7. Написати формули координаційних сполук нітрат *три*-етилендіамін $Co(III)$; триамін трибромкобальта(III).
8. Як зміниться електропровідність еквімолярних розчинів у ряді $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$, $[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$, $[PtCl_4(NH_3)_2]$?
9. Чому стійкість октаедричних комплексів $Co(III)$ вище тетраедричних?
10. Які ізомери можливі для $[CrClBr(en)_2]NO_3$, ($en=H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$)?
11. Яка геометрична будова високоспінової сполуки $K_2[Co(NCS)_4]$?

ТЕМА IV ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічними реакціями (як вже говорилося в попередньому розділі) називаються процеси перетворення речовин, під час яких відбувається розрив старих та утворення нових хімічних зв'язків у молекулах.

Хімія вивчає реакції, виходячи з макроскопічних явищ, на основі уявлень про властивості молекул, атомів, електронів та ядер. Безумовно, ці частинки певним чином перебігають. Цей перебіг складає основу *кінетики хімічних процесів*. Одні реакції відбуваються самочинно з виділенням значної кількості енергії. Друга група реакцій відбувається лише при значному нагріванні або охолодженні.

Взаємозв'язок маси утвореної речовини і енергії, яка перетворюється під час перебігу хімічної реакції, А. Ейнштейн виразив своїм видатним математичним рівнянням:

$$E = mc^2,$$

де E – енергія, m – маса і c – швидкість світла у вакуумі.

Може виникнути питання: чому зміни маси за рахунок виділення енергії не можна було виявити в хімічних реакціях? Це можна пояснити тим, що величина c^2 дуже велика, тому енергії, що виділяється або поглинається в хімічних реакціях, відповідає вельми незначна маса, яку практично не можна виміряти. Наприклад, якщо при хімічній реакції хлора з водородом утворюється 1 моль хлориду водню HCl , то виділяється 92,3 кДж енергії. Цій енергії відповідає маса, рівна всього лише 10^{-9} г. Справедливість рівняння А. Ейнштейна, тобто взаємозв'язок маси і енергії, практично вдалося довести при використанні ядерних реакцій, в результаті яких виділяється енергія, в мільйони разів більша, ніж при звичайних хімічних реакціях. На основі єдності закону збереження маси і закону збереження енергії можна зробити висновок, що хімічні рівняння дають уявлення не лише про масу речовин, але і про енергетичні ефекти хімічних реакцій.

Вивчення характеру протікання і динаміки хімічного процесу є основне завдання хімії, оскільки успішне її вирішення дозволяє знайти оптимальні шляхи створіння нових матеріалів зі заздалегідь заданими, «запрограмованими» властивостями. Це має першорядне значення не лише для розвитку і поглиблення основних уявлень хімії як науки, але і для безпосереднього практичного використання її досягнень, наприклад, у справі захисту навколишнього середовища.

4.1 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинаміка займається вивченням енергії і споріднених понять, перетворенням енергії з однієї форми в інші, дослідженням ефективності використання енергії і з'ясуванням того, до якої міри можна використовувати енергію конкретного процесу з метою отримання корисної роботи.

Слово термодинаміка походить від грецьких слів *термос* (тепло) і *динамос* (сила, потужність).

Класична термодинаміка займається дослідженням енергії і роботи в *макроскопічних системах*. Це означає, що вона розглядає спільні властивості *всієї системи*, такі, як тиск, об'єм і температура. Вона не розглядає рух індивідуальних частинок; сили, що на них діють, або взаємодію частинок одна з іншою.

Вивчення енергетичних закономірностей і статистичної поведінки великих груп частинок є предметом *статистичної термодинаміки*. Ця область термодинаміки застосовує закони статистики до мікроскопічних частинок, з яких складаються *макроскопічні системи*. В ній широко використовуються математичні методи квантової теорії.

Таким чином, *хімічна термодинаміка* вивчає перетворення енергії за хімічними реакціями і здатність *хімічних систем* виконувати корисну роботу. Хімічна термодинаміка є важливою частиною хімії. Вона може використовуватися, наприклад, –

- для передбачення того, чи можливо в принципі протікання хімічної реакції внаслідок змішування двох різних речовин;
- для підрахунку кількості енергії, яка теоретично необхідна для проведення реакції або, навпаки, повинна виділитися при її мимовільному протіканні;
- для передбачення того, до якої міри просунеться реакція, перш ніж вона досягне стану рівноваги.

Всі ці питання мають важливе значення при визначенні розміру шкоди, нанесеної навколишньому середовищу внаслідок скиду тих або інших відходів виробництва.

Ви вже помітили, що термодинаміка вивчає *систему* – тут це поняття означає ту частку матеріального світу, яка є предметом нашого спостереження або дослідження. Таким дослідженням може бути проведення експерименту або виконання яких-небудь обчислень. Системою може бути, наприклад, хімічний стакан, який містить певну кількість води, або теплообмінник, який використовується на хімічному підприємстві. Решта частки матеріального світу – за межами умовно виділеної з нього системи –

називається *оточенням*. Оточення включає решту всіх об'єктів які можуть впливати на досліджувану систему.

Ізольована система вважається повністю відокремленою від свого оточення. Між ізольованою системою і її оточенням не повинно відбуватися ніякого обміну ні речовиною, ні енергією. Звичайно, ізольована система – це тільки ідеалізація, її неможливо в точності реалізувати на практиці. Проте, не дивлячись на неможливість практичного втілення, поняття ізольованої системи має важливе значення, оскільки воно дозволяє обчислювати максимальні теоретичні різниці енергії між системою і її оточенням.

4.1.1 ЕНЕРГІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням енергії, тобто протікають з певним *тепловим ефектом*. Реакції, які проходять з виділенням тепла, називають *екзотермічними*, а з поглинанням тепла – *ендотермічними*.

Ще раз зазначу – кожна окрема речовина або їх сукупність є *термодинамічною системою*.

У загальному випадку, стан системи визначається *термодинамічними параметрами стану* – температурою (T), тиском (P), концентрацією (C), об'ємом (V) і т.д. Крім того, система характеризується такими властивостями як –

- *внутрішня енергія (U)*,
- *ентальпія (H)*,
- *ентропія (S)*,
- *енергія Гіббса (G)*.

Зміна цих властивостей в ході хімічних реакцій характеризує енергетику системи. Перераховані властивості хімічних систем залежать від температури, тиску, концентрації, тому вони називаються *функціями стану*, вони *не залежать від шляху процесу і визначаються тільки кінцевим і початковим станами системи*.

Розглянемо функції стану хімічних систем докладніше.

4.1.2 ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ СИСТЕМИ

Внутрішня енергія системи U складається з енергії руху і взаємодії молекул, енергії зв'язку в молекулах, енергії руху і взаємодії електронів і ядер і т.п. Абсолютна величина внутрішньої енергії не може бути визначена прямими вимірюваннями. Проте її зміна в результаті здійснення хімічного процесу під час переходу системи з початкового стану в кінцевий піддається розрахунку. Якщо система отримує деяку кількість тепла при постійному тиску Q_p ,

останнє витрачається на зміну внутрішньої енергії системи ΔU і здійснення роботи $A = p\Delta V$ проти зовнішніх сил:

$$Q_p = \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V.$$

Відповідно до останнього рівняння маємо для внутрішньої енергії –

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V.$$

4.1.3 ТЕПЛОТА ТА РОБОТА ПРОЦЕСУ. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Приведене рівняння для внутрішньої енергії хімічної системи математично виражає *закон збереження енергії* або *перший початок* (закон) *термодинаміки*.

Розглянемо застосування цього закону до хімічних процесів, які протікають за різних умов.

Адіабатичний процес – це процес квазістатичного розширення або стиснення газу в реакторі з теплоізолюючими стінками. Перший закон термодинаміки для адіабатичного процесу приймає вигляд

$$A = -\Delta U.$$

Ізотермічний процес – це процес квазістатичного розширення або стиснення речовини, яка знаходиться у контакті з тепловим резервуаром, ($T = const$). Оскільки внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури (*закон Джоуля*), то перший закон термодинаміки для ізотермічного процесу записується у вигляді:

$$Q_T = A.$$

При *ізохоричному процесі* ($V = const$) поглинання або виділення тепла (*тепловий ефект*) пов'язане тільки зі зміною внутрішньої енергії:

$$Q_V = \Delta U$$

У хімії частіше всього розглядають *ізобаричні процеси* ($p = const$), і тепловий ефект в цьому випадку називають *зміною ентальпії системи* або *ентальпією процесу*:

$$Q_p = \Delta H$$

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

Таким чином, теплота, яка витрачається або накопичується системою, йде на зміну внутрішньої енергії і виконання роботи. Часто перший закон термодинаміки формулюють так:

двигун першого роду (perpetuum mobile) неможливий.

4.1.4 ЕНТАЛЬПІЯ, ЯК ФУНКЦІЯ СТАНУ СИСТЕМИ

Ентальпія системи H (від греч. enthalpo – *нагріваю*) – однозначна функція стану термодинамічної системи, яка при незалежних параметрах ентропії S і тиску p пов'язана з внутрішньою

енергією U співвідношенням:

$$H = U + pV$$

де V – об'єм системи.

В хімії частіше всього мають місце ізобаричні процеси ($p = \text{const}$), і тепловий ефект в цьому випадку називають зміною ентальпії системи або ентальпією процесу:

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

Ентальпія має розмірність енергії (кДж). Її величина пропорційна кількості речовини, тому зміна ентальпії при утворенні одиниці кількості речовини (моль) вимірюється в кДж·моль⁻¹.

В термодинамічній системі *теплоту* хімічного процесу, *що виділяється*, умовилися вважати *негативною* (екзотермічний процес, $\Delta H < 0$), а *поглинання* системою теплоти відповідає *ендотермічному процесу*, $\Delta H > 0$.

Лекція 9

4.1.5 ТЕРМОХІМІЯ

Вивченням теплових ефектів реакцій займається *термохімія*. В термохімії тепловий ефект реакції позначається Q і виражається в кДж.

Термохімія складає один з розділів *хімічної термодинаміки*, що вивчає переходи енергії з однієї форми в інші і від однієї сукупності тіл до інших, а також визначає можливість, напрям і глибину здійснення хімічних і фазових процесів за даних умов.

Рівняння хімічної реакції з вказівкою ентальпії процесу (*теплого ефекту*) називають *термохімічним*. Числові значення ентальпії ΔH вказують через кому в кДж і відносять до всієї реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів всіх реагуючих речовин.

Оскільки реагуючі речовини можуть знаходитися в різних агрегатних станах, то вони вказуються нижнім правим індексом в дужках: (т) – твердий, (к) – кристалічний, (р) – рідкий, (г) – газоподібний, (роз.) – розчинений.

Стандартна ентальпія згоряння $\Delta H^\circ_{\text{згор}}$ – це *тепловий ефект реакції згоряння одного моль речовини до утворення вищих оксидів*. Для органічних речовин – до утворення $\text{CO}_{2(\text{г})}$ і $\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$. Теплота згоряння негорючих речовин приймається рівною нулю. Теплота згоряння палива характеризує його теплотворну здатність.

Ентальпія *розчинення* складається з теплоти руйнування кристалічних ґраток ($\Delta H^\circ_{\text{рат}} > 0$) і теплоти *гідратації* (*сольватації* для неводних розчинів), яка виділяється в результаті взаємодії молекул розчинника з молекулами або іонами речовини з

утворенням сполуки змінного складу, яка добре розчиняється, – гідратів (сольватів) ($\Delta H^\circ_{\text{гидр}} < 0$).

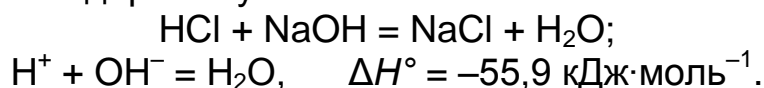
Залежно від співвідношення значень $\Delta H^\circ_{\text{ерат}}$ і $\Delta H^\circ_{\text{гидр}}$ ентальпія розчинення може мати як *позитивне*, так і *негативне* значення.

Так, ентальпія розчинення KOH – негативна величина, тобто характеризує екзотермічний процес:

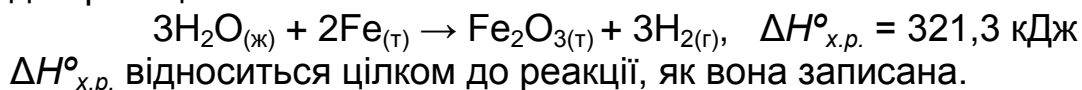
$$\Delta H^\circ_{\text{роз.}} = \Delta H^\circ_{\text{ерат.}} + \Delta H^\circ_{\text{гидр.}}(\text{K}^+) + \Delta H^\circ_{\text{гидр.}}(\text{OH}^-) = 790,5 - 339 - 510,5 = -59 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Розчинення $\text{KNO}_3(\text{к})$ – *ендотермічний процес* ($\Delta H = 35,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), оскільки на руйнування кристалічних ґраток ($\Delta H_{\text{ерат.}} = 684,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) витрачається більше енергії, ніж виділяється при *гідратації* іонів K^+ і NO_3^- : -339 і $-309,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, відповідно.

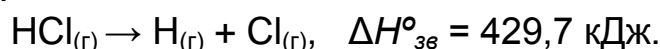
Стандартна ентальпія нейтралізації $\Delta H_{\text{нейтр}}$ – це ентальпія реакції взаємодії сильних кислот і основ (лугів) з утворенням одного моль H_2O за стандартних умов:



Для концентрованих розчинів сильних електролітів $\Delta H^\circ_{\text{нейтр}}$ може бути різною через зміну значення $\Delta H^\circ_{\text{гидр}}$ їх іонів при розбавленні. Стандартна ентальпія реакції $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$ – тепловий ефект реакції певного числа моль реагентів, що задається рівнянням реакції за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,325 \text{ кПа}$). Наприклад, для реакції



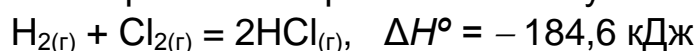
Стандартна ентальпія розриву зв'язку $\Delta H^\circ_{\text{зв}}$ (так звана енергія зв'язку $E_{\text{зв}}$) – енергія, яка поглинається при розриві зв'язків двох атомів одного моль речовини, яка знаходиться в газоподібному стані при 298°K :



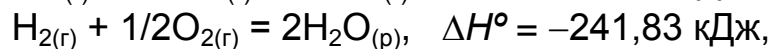
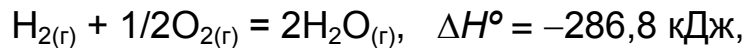
Середні стандартні ентальпії зв'язку можуть бути визначені для індивідуальної сполуки або шляхом усереднювання значень, знайдених для цілих класів сполук.

4.1.6 ТЕПЛОТА УТВОРЕННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

При взаємодії газоподібних H_2 і Cl_2 утворюються два моль газоподібного HCl. Термохімічне рівняння записується так:



При взаємодії газоподібних H_2 і O_2 утворюється H_2O , яка може знаходитися в трьох агрегатних станах, що позначиться на зміні ентальпії:



Приведені ентальпії утворення (*реакцій*) віднесені до стандартних умов температури і тиску ($T = 298 \text{ К}$, $p = 101,325 \text{ кПа}$). Стандартний стан термодинамічної функції, наприклад, ентальпії, позначається нижнім і верхнім індексами: ΔH°_{298} нижній індекс часто опускають: ΔH° .

Стандартна ентальпія утворення $\Delta H^\circ_{\text{утв}}$ – тепловий ефект реакції утворення одного моль речовини з простих речовин, його складових, що знаходяться в стійких стандартних станах.

Наприклад, для реакцій:

<u>Реакція</u>	<u>Ентальпія утворення</u>
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{NaOH}_{(\text{т})}$	ΔH_1
$1/2\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})} + 1/2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{NaOH}_{(\text{т})}$	ΔH_2
$\text{Na}_{(\text{т})} + 1/2\text{O}_{2(\text{r})} + 1/2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{NaOH}_{(\text{т})}$	ΔH°_3
$2\text{Na}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{NaOH}_{(\text{т})}$	ΔH_4

за визначенням тільки ΔH°_3 є стандартною ентальпією утворення NaOH.

Ентальпія утворення *простих речовин*, прийнята рівною нулю, причому нульове значення ентальпії утворення відноситься до агрегатного стану, стійкого при $T = 298^\circ\text{К}$.

$$\begin{aligned} \text{Так, для йоду } \Delta H^\circ_{\text{I}_2(\text{т})} &= 0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \\ \Delta H^\circ_{\text{I}_2(\text{р})} &= 22 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \\ \Delta H^\circ_{\text{I}_2(\text{л})} &= 62,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Для карбону } \Delta H^\circ_{(\text{графіт})} &= 0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \\ \Delta H^\circ_{(\text{графіт})} &= 1,83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

4.1.7 ЗАКОН ГЕССА ТА НАСЛІДКИ З НЬОГО

Користуючись табличними значеннями $\Delta H^\circ_{\text{утв}}$, $\Delta H^\circ_{\text{згор}}$ та $\Delta H^\circ_{\text{зе}}$ ($E_{\text{зе}}$), можна розрахувати ентальпії різних хімічних процесів і фазових перетворень. Основою для таких розрахунків є *закон Гесса*, сформульований петербурзьким професором Г. И. Гессом (1841 р.):

«Тепловий ефект (ентальпія) процесу

залежить тільки від початкового і кінцевого стану

і не залежить від шляху переходу його з одного стану в інший»

Аналіз закону Гесса дозволяє сформулювати наступні наслідки:

1. Ентальпія реакції дорівнює різниці сум ентальпій утворення кінцевих і початкових учасників реакцій з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H^{\circ}_{x.p.} = \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{утв. кінц. уч. р-ції}} - \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{утв. почат. уч. р-ції}}$$

2. Ентальпія реакції дорівнює різниці сум ентальпій згорання початкових і кінцевих реагентів з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів.

$$\Delta H^{\circ}_{x.p.} = \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{згор. почат. р.}} - \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{згор. кінц. р.}}$$

3. Ентальпія реакції дорівнює різниці сум енергій зв'язків $E_{\text{зв}}$ початкових і кінцевих реагентів з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів. В ході хімічної реакції енергія витрачається на руйнування зв'язків в початкових речовинах ($\sum E_{\text{почат}}$) і виділяється при утворенні продуктів реакції ($-\sum E_{\text{кінц}}$). Звідси –

$$\Delta H^{\circ}_{x.p.} = \sum n E_{\text{зв. почат.}} - \sum n E_{\text{зв. кінц.}}$$

Отже, екзотермічний ефект реакції свідчить про те, що утворюються сполуки з міцнішими зв'язками, ніж початкові. У разі ендотермічної реакції, навпаки – міцніші зв'язки в початкових речовинах. При визначенні ентальпії реакції за енергіями зв'язків рівняння реакції пишуть за допомогою структурних формул для зручності визначення числа і характеру зв'язків.

4. Ентальпія реакції утворення речовини рівна ентальпії реакції розкладання її до початкових речовин із зворотним знаком

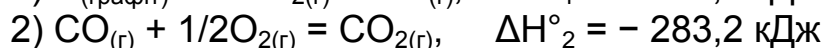
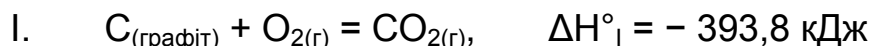
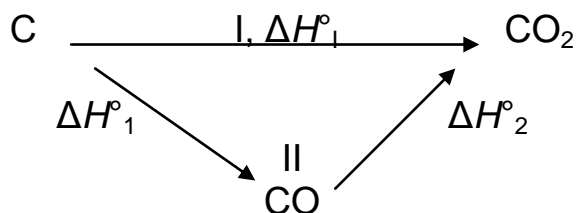
$$\Delta H^{\circ}_{\text{утв. р.}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{розкл. р.}}$$

5. Ентальпія гідратації дорівнює різниці ентальпій розчинення

$$(\Delta H^{\circ}_{\text{розч. б/с}}) \text{ і } (\Delta H^{\circ}_{\text{розч. крист.}})$$

З вищесказаного видно, що закон Гесса дозволяє поводитися з термохімічними рівняннями як з алгебраїчними, тобто складати і віднімати їх, звісно, якщо термодинамічні функції відносяться до однакових умов.

Наприклад, діоксид карбону можна отримати прямим синтезом з простих речовин (I) або в дві окремі стадії – через проміжний продукт (II):



Як показують прості розрахунки, зміна ентальпії утворення діоксида карбону не залежить від шляху процесу і визначається тільки кінцевим і початковим станами системи:

$$\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_{\text{II}} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 = -393,8 \text{ кДж}$$

4.1.8 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Зміна ентальпії системи не може служити єдиним критерієм самодовільного здійснення хімічної реакції, оскільки багато ендотермічних процесів протікають самодовільно. Ілюстрацією цього служить розчинення деяких солей (наприклад, NH_4NO_3) у воді, що супроводжується помітним охолодженням розчину. Необхідно враховувати ще один фактор, який визначає здатність системи самодовільно переходити з більш впорядкованого до менш впорядкованого (більш хаотичного) стану.

Таким фактором є *ентропія* (**S**) системи – термодинамічна функція стану, яка служить мірою безладу (*невпорядкованості*) системи (Термін *ентропія* був введений [Клаузиусом](#) у 1865 р.).

Можливість протікання ендотермічних процесів обумовлена зміною ентропії, бо в ізольованих системах, енергія яких постійна, відбувається перерозподіл енергії за рахунок зростання хаотичності системи, тобто ступеня безладдя. Таким чином, при спонтанних процесах в ізольованій системі ентропія завжди збільшується $\Delta S > 0$.

[Л. Больцман](#) визначив ентропію як термодинамічну вірогідність стану (*безладу*) системи W . Оскільки число частинок в системі велике (число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$), то ентропія пропорційна натуральному логарифму термодинамічної вірогідності стану системи W :

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

де k – стала Больцмана; W – термодинамічна ймовірність або число станів, за якими йде розподілення за енергіями.

Розмірність ентропії 1 моль речовини збігається з розмірністю універсальної газової сталої R і дорівнює $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Зміна ентропії в необоротних і оборотних процесах передається співвідношенням:

$$\Delta S \geq Q / T,$$

де знак рівності вживається для зворотних процесів, а знак $>$ для незворотних. Наприклад, зміна ентропії плавлення дорівнює теплоті (ентальпії) плавлення

$$\Delta S_{\text{пл.}} = \Delta H_{\text{пл.}} / T_{\text{пл.}}$$

Це співвідношення є математичним виразом другого закону термодинаміки і надає можливості встановити за яких умов досягається рівновага в системі.

Таким чином, на основі другого закону термодинаміки можна вказати на можливість або неможливість процесу за даних конкретних умов. Одне з формулювань другого закону

термодинаміки:

теплота не може спонтанно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого.

Для хімічної реакції зміна ентропії визначається аналогічно зміні ентальпії

$$\Delta S_{x.p.}^{\circ} = \sum p \Delta S_{\text{кінц. р.}}^{\circ} - \sum p \Delta S_{\text{почат. р.}}^{\circ}$$

де ΔS° відповідає ентропії стандартного стану ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,325 \text{ кПа}$).

Стандартні ентропії *простих речовин* не дорівнюють нулю. На відміну від інших термодинамічних функцій ентропія ідеально кристалічного тіла при абсолютному нулі температури повинна дорівнювати нулю (постулат [Планка](#)), оскільки вірогідність такого стану

$$W = 1.$$

Однак такий стан недосяжний, бо матерію позбавити руху неможливо.

4.1.9 ЕНТРОПІЯ, ЯК ФУНКЦІЯ СТАНУ СИСТЕМИ

Ентропія речовини або системи тіл за певної температури є абсолютною величиною. У табл. 4.1 наведено стандартні ентропії S° деяких речовин.

Таблиця 4.1 – СТАНДАРТНІ ЕНТРОПІЇ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН

Речовини	ΔS_{298}° , Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹
C _(т) , алмаз	5,74
H _{2(г)}	131
D _{2(г)}	145
O _(г)	161
O _{2(г)}	205
O _{2(ж)}	84
O _{2(т)}	42
O _{3(г)}	237

З табл. 4.1 витікає, що ентропія залежить від:

- агрегатного стану речовини (збільшується при переході від твердого до рідкого і особливо до газоподібного стану (вода, лід, пара);
- ізотопного складу речовини;
- молекулярної маси однотипних сполук;
- будови молекули;
- нарешті, як ілюструє рис. 4.1, від температури.

Отже, прагнення системи до безладу виявляється тим більше, чим вище температура.

Добуток зміни ентропії системи на температуру $T\Delta S$ кількісно оцінює цю тенденцію і називається *ентропійним фактором*. Значення ентропії, як функції стану системи, полягає ще й у тому, що надає можливості передбачити напрямок змін у системах і керувати, наприклад, хімічними перетвореннями, або фазовими переходами.

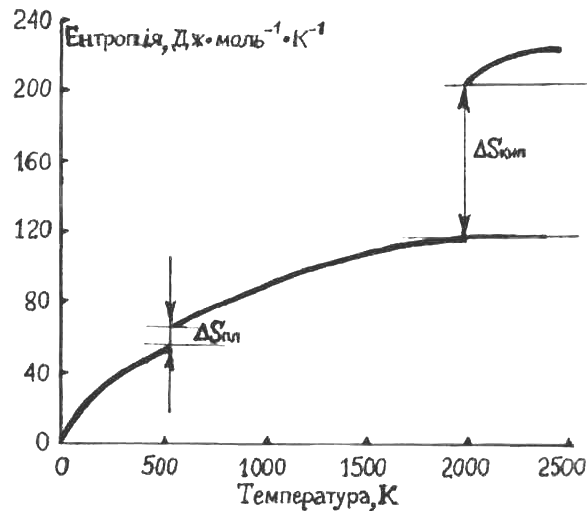


Рис. 4.1 – Залежність ентропії від температури для свинцю:

$$\Delta S_{пл} = 8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; T_{пл} = 600,5^\circ \text{C};$$

$$\Delta S_{кип} = 88 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; T_{кип} = 2013^\circ \text{C}$$

4.1.10 ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ ГІББСА

Самодовільний перебіг ізобарно-ізотермічного процесу визначається двома факторами: *ентальпійним* – пов'язаним зі зменшенням ентальпії системи (ΔH); і *ентропійним* $T\Delta S$ – обумовленим збільшенням безладу в системі внаслідок зростання її ентропії.

Різниця цих термодинамічних факторів є функцією стану системи, яка зветься ізобарно-ізотермічним потенціалом або *вільною енергією Гіббса* (G , кДж):

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

При $\Delta G < 0$ реакція термодинамічно дозволена і система прагне до досягнення умови $\Delta G = 0$, при якому настає *рівноважний стан* оборотного процесу (рис. 4.2).

$\Delta G > 0$ вказує на те, що процес термодинамічно заборонений.

Якщо записати рівняння для вільної енергії Гіббса у наступному вигляді:

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

то з нього видно, що ентальпія реакції включає вільну енергію Гіббса і «зв'язану» енергію $T\Delta S$.

Енергія Гіббса (ΔG) дорівнює максимальній корисній роботі, що

виконується системою за даних умов. Зменшуючись з перебігом хімічного процесу ΔG досягає мінімуму (рис. 4.2) в момент рівноваги ($\Delta G = 0$). Другий додаток $T\Delta S$ (ентропійний фактор) представляє ту частину енергії системи, яка за даною температурою не може бути перетворена на роботу. Ця зв'язана енергія здатна лише розсіюватись в навколишнє середовище у вигляді тепла (зростання хаотичності системи).

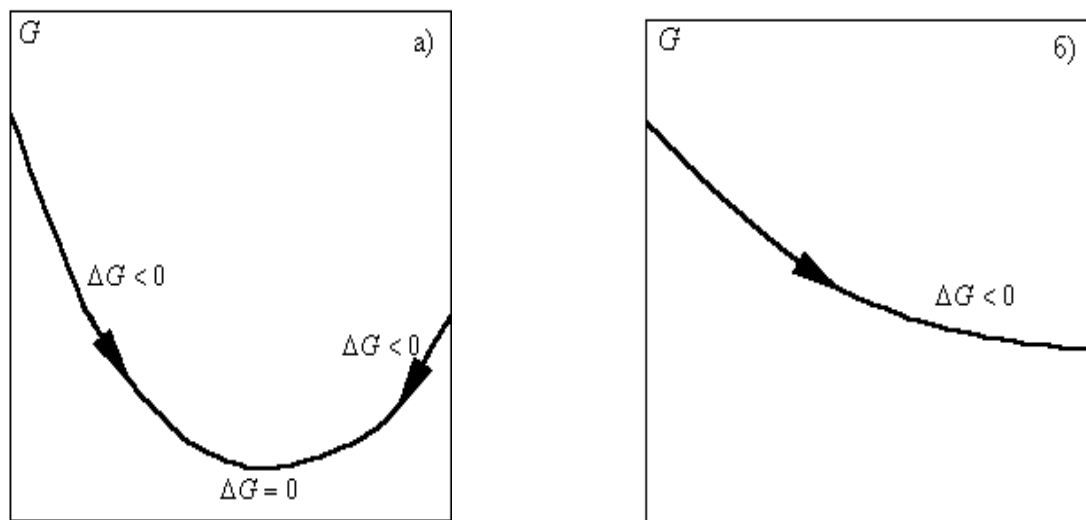


Рис. 4.2 – Зміна енергії Гіббса:
а – оборотний процес; б – необоротний процес.

Отже, в хімічних процесах одночасно змінюються енергетичний запас системи (ентропійний фактор) і ступінь її безладу (ентропійний фактор, енергія що не здійснює роботу).

Аналіз рівняння

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

дозволяє встановити, який з факторів, що складає енергію Гіббса, відповідальний за напрям протікання хімічної реакції, ентальпійний (ΔH) чи ентропійний ($T\Delta S$). Проілюструємо це за допомогою відповідних реакцій:

1	$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$	$C_2H_5-O-C_2H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$ (реакція можлива за будь-якої температури)
2	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$	реакція неможлива ні за яких умов
3	$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$ або $\Delta G < 0$	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (можлива при низьких температурах)
4	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0$ або $\Delta G < 0$	$N_2O_{4(r)} = 2NO_{2(r)}$ (можлива при високих температурах)

Як видно з наведених прикладів, якщо реакція супроводжується зменшенням ізобарного потенціалу, при кімнатній температурі, коли значення T невелике – значення $T\Delta S$ також невелике, і звичайна зміна ентальпії більше $T\Delta S$. Тому більшість реакцій, які протікають при кімнатній температурі, екзотермічні. Чим вище температура, тим більше $T\Delta S$, і навіть ендотермічні реакції стають здійснюваними.

Для оцінки знаку ΔG реакції необхідно знати величини ΔH і ΔS найбільш типових процесів. ΔH утворення складних речовин і ΔH реакції лежать в межах 80 – 800 кДж·моль⁻¹. Ентальпія реакції згоряння, $\Delta H_{згор}^\circ$ завжди негативна і складає тисячі кДж·моль⁻¹.

Ентальпії фазових переходів зазвичай менші ентальпії утворення і хімічних реакцій. Так $\Delta H_{пар}$ складає десятки кДж·моль⁻¹, а $\Delta H_{кріст}$ і $\Delta H_{плав}$ дорівнюють 5 – 25 кДж·моль⁻¹.

Залежність ΔH від температури виражається співвідношенням:

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \Delta C_p \cdot \Delta T,$$

де ΔC_p – зміна теплоємності системи.

Якщо в інтервалі температур (298 °К – T) реагенти не зазнають фазових перетворень, то $\Delta C_p = 0$ і для розрахунків можна користуватися значеннями ΔH° .

Ентропія індивідуальних речовин завжди більше нуля і складає від десятків до сотень Дж·моль⁻¹К⁻¹ (табл. 4.1). Знак ΔG визначає спрямування реального процесу. Проте для оцінки здійсненості процесу зазвичай користуються значеннями стандартної енергії Гіббса ΔG° .

Величина ΔG° не може використовуватися як критерій вірогідності в ендотермічних процесах із значним зростанням ентропії (фазові переходи, реакції термічного розкладу з утворенням газоподібних речовин і ін.). Такі процеси можуть бути здійснені за рахунок ентропійного фактора за умови:

$$T \geq \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

Лекція 11

4.2 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Термодинамічний підхід до опису хімічних процесів дозволяє оцінити енергію взаємодії і найбільш вірогідні напрями протікання реакцій. При цьому немає необхідності вдаватися до конкретного розгляду механізму процесу, до експериментального його здійснення. Проте класична термодинаміка розглядає тільки рівноважні системи і рівноважні процеси, тобто процеси, які протікають нескінченно повільно. З термодинамічних позицій

неможливо аналізувати розвиток процесу в часі, оскільки час (як змінна) не враховується при термодинамічному описі. Тому другим етапом у вивченні закономірностей перебігу хімічних процесів є розгляд їх розвитку в часі, що є основним завданням *хімічної кінетики*. У реальних умовах протікання хімічних реакцій пов'язане з подоланням енергетичних бар'єрів, які інколи можуть бути вельми значними. Саме тому термодинамічна можливість здійснення даної реакції ($\Delta G < 0$) є необхідною, але недостатньою умовою реалізації процесу.

Хімічна кінетика окрім з'ясування особливостей розвитку процесу в часі (*формально-кінетичний опис*) вивчає також механізм взаємодії реагентів на атомно-молекулярному рівні (*молекулярно-кінетичний опис*). Обидва методи опису кінетичних закономірностей взаємодоповнюють один одного.

Хімічна кінетика дає новий підхід до вивчення хімічних реакцій гомогенних та гетерогенних систем. Хімічні реакції, що перебігають у межах однієї фази, називаються **гомогенними**, а реакції, що перебігають на межі поділу фаз (такі реакції звично мають місце у навколишньому середовищі), називаються **гетерогенними**.

Концепції та практичне значення хімічної кінетики виходять далеко за межі хімічних наук. Це означає, що на основі хімічної кінетики розв'язуються фундаментальні проблеми науково-технічного прогресу та глобальні екологічні проблеми.

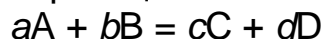
4.2.1 ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Швидкість хімічної реакції – це зміна концентрації реагуючих речовин за одиницю часу.

Будь-яка термодинамічно дозволена хімічна реакція має бути обумовлена певними факторами, від яких залежать швидкість і стадійність (механізм) її протікання. Швидкість і механізм хімічних процесів складають *основу хімічної кінетики*. Формальна кінетика дозволяє кількісно описати перебіг хімічного процесу в часі при постійній температурі залежно від концентрації реагуючих речовин і їх фазового складу.

Швидкість гомогенної хімічної реакції визначається за зміною концентрації будь-якої з реагуючих речовин в одиницю часу. Концентрацію реагуючих речовин зазвичай виражають в моль/л – кількості моль речовини в 1 літрі розчину, а час – в секундах.

Наприклад, швидкість реакції:



можливо, з одного боку, визначити за витратою реагентів А або В, а з іншого боку, за приростом продуктів реакції С або D. Оскільки всі

речовини цієї реакції взаємодіють в стехіометричних співвідношеннях, то швидкість реакції може бути виражена через зміну концентрації будь-якого реагенту. Іншими словами, при фіксованій температурі швидкість гомогенної реакції V_i визначається спадом або приростом концентрації реагенту C_i за нескінченно малий час $d\tau$:

$$V_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}$$

Так, швидкість реакції $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} = 2NH_{3(r)}$ може бути виражена співвідношеннями:

$$V = -\frac{d[N_2]}{d\tau} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[H_2]}{d\tau} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[NH_3]}{d\tau}$$

Швидкість хімічної реакції залежить від:

- природи та концентрації реагуючих речовин,
- поверхні зіткнення речовин та її характеру,
- температури,
- тиску,
- присутності каталізаторів.

Докладніше розглянемо, яким чином впливають перераховані фактори на швидкість хімічних реакцій.

4.2.2 ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС

Швидкість реакції у момент τ (миттєва швидкість V_t) підкоряється закону, який був експериментально відкритий і теоретично обґрунтований в 1867 р. норвезькими хіміками Гульдбергом та Вааге і який отримав свою назву від терміну «діючі маси», – синоніма сучасного поняття «концентрація». Закон діючих мас (ЗДМ) описує залежність швидкості простих реакцій (тобто реакцій, які протікають за один елементарний акт) від концентрації.

Необхідною умовою акту взаємодії учасників реакції є їх зіткнення. Першим на це звернув увагу ще у 1865 р. професор Харківського університету М. М. Бекетов.

Розглянемо взаємодію молекули А з молекулою В у деякому об'ємі (рис. 4.3).

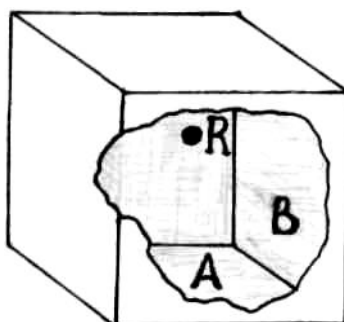


Рис. 4.3 – Схема взаємодії речовин А і В

Нехай реакція відбувається в деякій точці R через передування взаємодії зіткнення. Якщо мольні концентрації речовин A і B виразити через їхні символи в квадратних дужках, то вірогідність знаходження речовини A в точці R буде пропорційна [A], тобто $\omega_A = \alpha[A]$.

Вірогідність знаходження речовини B в цій точці дорівнює $\omega_B = \beta[B]$, а вірогідність їх одночасної присутності в точці R (точці зіткнення) дорівнює добутку:

$$\omega_A \cdot \omega_B = \alpha[A] \cdot \beta[B].$$

Оскільки тільки частка зіткнень призводить до хімічної реакції, то швидкість реакції утворення AB дорівнює

$$V_{AB} = \gamma \cdot \alpha[A] \cdot \beta[B] = \gamma \cdot \alpha \cdot \beta \cdot [A] \cdot [B].$$

Позначивши $\gamma \cdot \alpha \cdot \beta = k$, отримуємо для взаємодії A + B

$$V_{AB} = k [A] [B]$$

Коефіцієнт пропорційності називають *константою швидкості*. Очевидно, для реакції $aA + bB$, тобто для a моль речовини A і b моль речовини B – ЗДМ формально запишеться у вигляді:

$$V_{AB} = k [A]^a [B]^b$$

Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів.

Це визначення відноситься до гомогенних реакцій.

Якщо реакція гетерогенна (реагенти знаходяться в різних агрегатних станах), то в рівняння ЗДМ входять тільки рідкі або тільки газоподібні реагенти, а тверді виключаються, тому що вони роблять вплив тільки на константу швидкості k . Константа швидкості k – *чисельно дорівнює швидкості, якщо концентрації реагентів постійні і дорівнюють одиниці.*

Закон діючих мас, безумовно виконується тільки для елементарних хімічних реакцій, які протікають в одну стадію. В інших випадках фактична швидкість реакції і обчислена за названим законом, збігаються рідко.

У разі, коли рівняння хімічної реакції не відповідає елементарному акту взаємодії, а відображає лише зв'язок між масою тих речовин, що вступили в реакцію і речовин, що утворилися, то ступені біля концентрацій не дорівнюватимуть коефіцієнтам, які стоять перед формулами відповідних речовин в рівнянні реакції.

Для реакції, яка протікає в декілька стадій, швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої (*лімітуючою*) стадії.

Розглянута залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин (ЗДМ) справедлива для газів і реакцій, які відбуваються в розчині.

Реакції за участю твердих речовин *не підкоряються* закону діючих мас, оскільки взаємодія молекул відбувається лише на поверхні розділу фаз. Отже, швидкість гетерогенної реакції залежить ще і від величини поверхні і характеру (Не всяке, а тільки достатньо енергійне і вигідно орієнтоване зіткнення реагуючих частинок приводить до їх взаємодії – про це піде мова нижче.) зіткнення реагуючих фаз.

Чим більша поверхня зіткнення реагуючих фаз – тим швидше буде протікати реакція у гетерогенних системах .

4.2.3 ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГУЮЧИХ РЕЧОВИН

Згідно *закону діючих мас* збільшення концентрації речовин, які вступають в хімічну взаємодію, приводить до збільшення швидкості хімічної реакції. Це відбувається тому, що всі хімічні реакції проходять між деякою кількістю частинок (атомів, молекул, іонів), що реагують.

Чим більше реагуючих частинок в об'ємі реакційної суміші, тим частіше вони *зіштовхуються* з достатньою енергією та потрібною орієнтацією, що призводить до хімічної взаємодії.

Зрозуміло, що при підвищенні концентрації, як результат, зростає число ефективних зіткнень і зростає швидкість хімічної реакції.

4.2.4 ПОРЯДОК РЕАКЦІЇ

Хімічна реакція може протікати через один або декілька елементарних актів (зіткнень). На підставі рівняння хімічної реакції можна записати вираз залежності швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.

Якщо в елементарному акті бере участь лише одна молекула (при реакції розкладання), залежність матиме такий вигляд:

$$V = k \cdot [A]$$

Це рівняння мономолекулярної реакції.

Коли в елементарному акті відбувається взаємодія двох різних молекул, залежність має вигляд:

$$V = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Реакція називається бімолекулярною.

В разі зіткнення трьох молекул справедливий вираз:

$$V = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [C]$$

Реакція називається тримолекулярною.

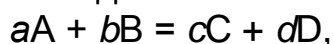
Таким чином, хімічні реакції можна кваліфікувати за *молекулярністю*.

Молекулярність реакції вказує на кількість молекул, які в

момент елементарного акту взаємодіють між собою, зумовлюючи хімічне перетворення речовин. В основному бувають мономолекулярні і дволекулярні реакції. Ймовірність тримолекулярних реакцій дуже мала – необхідно щоб одночасно зіткнулися три частинки, причому всі вони повинні зіткнутися з достатньою енергією і вигідною для взаємодії орієнтацією.

Якщо реакція протікає послідовно через декілька гомогенних або гетерогенних елементарних стадій, то сумарна швидкість всього процесу визначається найповільнішою стадією, а молекулярність замінюється *порядком* реакції – формальним показником при концентрації реагуючих речовин.

За законом діючих мас швидкість гіпотетичної хімічної реакції



визначається виразом:

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

де a , b – стехіометричні коефіцієнти; k – коефіцієнт пропорційності, який називають константою швидкості хімічної реакції.

Зіставляючи константи швидкості для різних речовин за різних умов, вибираємо оптимальні умови їх перебігу і з'ясовуємо механізм перетворення речовин. При цьому важливе визначити *порядок реакції*, наприклад, за речовиною A згідно з останнім рівнянням:

$$\text{перший порядок } V = k \cdot C_A,$$

$$\text{другий порядок } V = k \cdot C_A^2,$$

$$\text{третій порядок } V = k \cdot C_A^3.$$

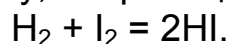
За допомогою цих кінетичних рівнянь можна розраховувати порядок реакції за величиною C_A . Якщо реакція має перший порядок за речовиною A і перший за речовиною B , тобто:

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

то вона має *сумарний другий порядок*.

Як правило, порядок реакції визначається сумою показників ступенів у кінетичному рівнянні, тобто в нашому прикладі ($a + b$).

У даному випадку елементарний акт зводиться до того, що молекули A і B повинні при зіткненні деформувати свої орбіталі, це призведе до парування електронів різних енергетичних станів і появи нового хімічного зв'язку, наприклад,

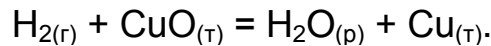


Підтримуючи експериментальне

$$C_B = \text{const},$$

дістанемо лінійну залежність V від C_A , тобто таку залежність, яка спостерігається для мономолекулярної реакції. Така реакція фактично реалізується за участю твердої фази (яку в кінетичному рівнянні не враховують), наприклад, при відновленні Купруму

Гідроґеном:



Для реакції першого порядку згідно з наведеними вище кінетичними рівняннями маємо:

$$\frac{dC}{d\tau} = -k \cdot C, \quad \text{або} \quad \int_{C_0}^C d \ln C = - \int_0^{\tau} k \cdot d\tau.$$

Після інтегрування останнього маємо:

$$C = C_0 e^{-k\tau}, \quad \text{або} \quad \ln C = \ln C_0 - k \cdot \tau.$$

Отже, для реакції першого порядку залежністю логарифма концентрації реагуючої речовини від часу є пряма лінія, що дозволяє визначити константу швидкості реакції за кутом нахилу прямої (рис. 4.4.).

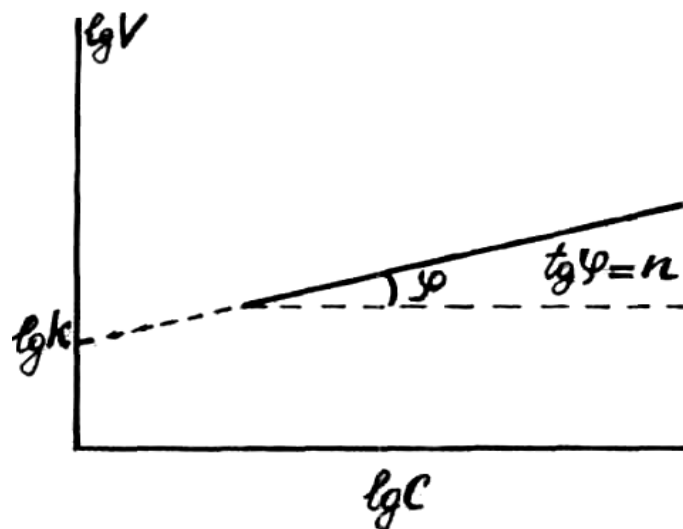


Рис. 4.4 – Залежність $V(\lg C)$

Звичайно, визначення другого і третього порядків реакцій більш складна задача як у експериментальному, так і в теоретичному плані, але в кожному разі основним критерієм є кінетичне рівняння.

Порядок реакції, особливо гетерогенної, може бути не лише цілочисельним (у тому числі і нульовим), але і дробом. Нульовий порядок реакції вказує на постійність швидкості в часі.

Для гетерогенної реакції відновлення Купруму Гідроґеном можна створити концентраційні умови, за яких порядок реакції змінюватиметься в межах від нуля до одиниці. Дійсно, при великому парціальному тиску Гідроґену p_{H_2} в приповерхневому шарі твердого оксиду купруму великий концентраційний градієнт сприяє практично миттєвому поповненню прореагувавшого Гідроґену. Наслідком цього виявляється постійність швидкості реакції за Гідроґеном, оскільки

$$C_{\text{H}_2} \approx \text{const}.$$

Тому реакція відновлення Купруму в цих умовах

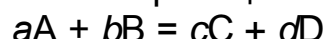
підкорятиметься кінетичному рівнянню нульового порядку. При зменшенні парціального тиску Гідрогену, починаючи з деякого p_{H_2} швидкість реакції відповідатиме кінетичному рівнянню першого порядку

$$\frac{dC}{d\tau} = -k \cdot C_{H_2}.$$

При проміжному тиску Гідрогену порядок реакції змінюється в інтервалі від 0 до 1.

4.2.5 КОНСТАНТА ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Якщо в гіпотетичній хімічній реакції



концентрації реагуючих речовин дорівнюють одиниці (1 моль/л)

$$C_A = C_B = 1, \quad T = \text{const},$$

або добуток концентрацій в кінетичному рівнянні дорівнює одиниці, то $V = k$, тобто, за таких умов, константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції і є важливою фізико-хімічною характеристикою кінетики хімічної реакції.

Константа швидкості залежить тільки від *природи* реагуючих речовин і від *температури*.

4.2.6 РІВНЯННЯ АРРЕНІУСА

При фіксованій температурі реакція можлива, якщо взаємодіючі молекули володіють певним запасом енергії. *Арреніус* цю надлишкову енергію назвав *енергією активації*, а самі молекули *активованими*.

За Арреніусом константа швидкості k і енергія активації E_a зв'язані співвідношенням, яке отримало назву *рівняння Арреніуса*:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

де A – передекспоненціальний множник, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура.

Передекспоненціальний множник A характеризує загальне число зіткнень. Для реакцій з простими молекулами – множник A близький до теоретичної величини зіткнень Z , тобто $A = Z$, що розраховується з кінетичною теорією газів. При $T = 300$ °К і концентрації, вираженої в моль·л⁻¹, Z має наступні приблизні значення в реакціях різної молекулярності:

n = 1	n = 2	n = 3
$10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$	$10^{11} - 10^{12} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$	$10^9 - 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$

Для складних молекул – $A \neq Z$, тому необхідно вводити стеричний фактор P :

$$A = Z \cdot P.$$

Стеричний фактор враховує ту обставину, що для взаємодії складних активованих молекул необхідна певна взаємна орієнтація: перебігу процесів сприяє зіткнення молекул в положеннях, коли зіткнення відбувається між молекулами з *реакційноспроможними* зв'язками, тобто які мають неподілені пари електронів.

Таким чином, рівняння Арреніуса приймає вигляд:

$$k = Z \cdot P \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

де Z – число всіх зіткнень; P – частка зіткнень, сприятливих в просторовому відношенні (набуває значень від 0 до 10^{-9}); $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ – частка активних, тобто сприятливих в енергетичному відношенні зіткнень.

Аналізуючи рівняння Арреніуса, легко прийти до висновку, що існують дві принципові можливості прискорення реакції:

- 1) збільшення температури;
- 2) зниження енергії активації.

4.2.7 ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ

Таким чином, при постійній температурі швидкість реакції визначає E_a – енергія активації. Чим більше E_a , тим менше число активних молекул і тим повільніше протікає реакція.

При зменшенні E_a швидкість реакції зростає, а при $E_a = 0$ – реакція протікає миттєво.

Величина E_a характеризує *природу реагуючих речовин* і визначається експериментально із залежності $k = f(T)$. Записавши рівняння Арреніуса в логарифмічному вигляді і вирішуючи його для констант за двома температурами, знаходимо E_a :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} \cdot E_a \quad \text{звідки} \quad E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right)}{T_2 - T_1}$$

На рис. 4.5. видно, що енергія (E_a), яка витрачається на активацію початкових продуктів (A^* – *активований комплекс*) потім повністю або частково знов виділяється при переході до кінцевих продуктів. Різниця енергій початкових і кінцевих продуктів визначає ΔH реакції, яка від енергії активації не залежить.

Таким чином, по дорозі з початкового стану в кінцевий система повинна здолати енергетичний бар'єр. Тільки активні молекули, що володіють у момент зіткнення необхідним надлишком енергії, рівним

E_a , можуть здолати цей бар'єр і вступити в хімічну взаємодію. Із зростанням температури збільшується частка активних молекул в реакційному середовищі.

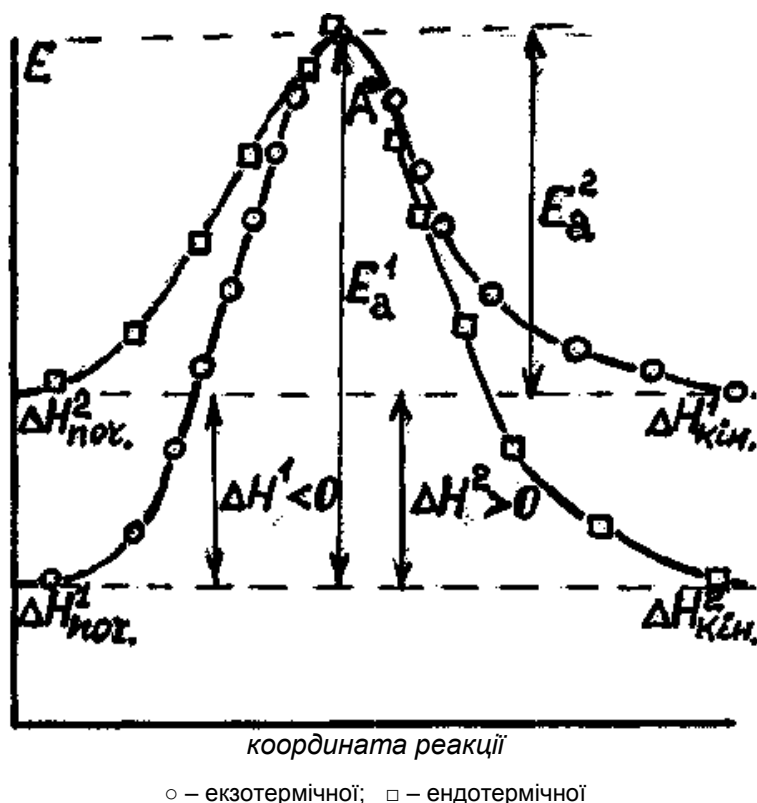


Рис. 4.5 – Реакційний шлях екзотермічної і ендотермічної реакції (A* – перехідний стан, активований комплекс)

4.2.8 ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

Якщо $E_a = 50 - 100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, то з рівняння Арреніуса виходить, що при зміні температури реакції на 10 градусів її швидкість зміниться в 2–4 рази. Це правило було емпірично встановлене Вант-Гоффом:

$$\gamma = \frac{k_{t \pm 10}}{k_t} = \pm(2-4),$$

звідки маємо

$$\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}, \quad \text{або} \quad \lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \cdot \lg \gamma.$$

γ – температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції.

Правило Вант-Гоффа має обмежене користування, оскільки величина γ залежить від температури, а поза областю $E_a = 50 - 100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ це правило взагалі не виконується.

4.2.9 МЕХАНІЗМИ РЕАКЦІЇ

Вище вже вказувалося на те, що хімічна реакція може протікати не в одну стадію, а в декілька послідовних, індивідуальних стадій. Така послідовність стадій реакції називається *механізмом реакції*. Про механізм хімічної реакції зазвичай вдається зробити якісь висновки на основі експериментальних даних про швидкість її протікання, а також на основі експериментального виявлення в реакційній суміші нестійких (короткоживучих) частинок, які не представлені в стехіометричному рівнянні реакції. Ці короткоживучі частки називаються *інтермедіатами* (проміжними продуктами) реакції.

Розгледимо механізми деяких реакцій.

4.2.9.1 ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ

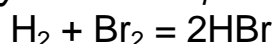
До *ланцюгових реакцій* відносять реакції, які протікають з утворенням вільних радикалів, здатних перетворювати реагенти на кінцеві продукти, підтримуючи постійність вільних радикалів або навіть збільшуючи їх (*розгалужена ланцюгова реакція*).

У ланцюгових реакціях виділяють три головні стадії:

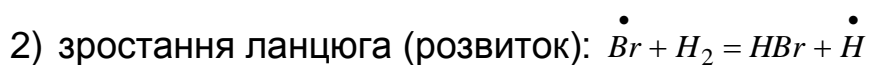
- 1) зародження ланцюга,
- 2) розвиток ланцюга,
- 3) обрив ланцюга.

Зародження відбувається під впливом світла, радіаційного випромінювання або, наприклад, термічної дії.

Прикладом *нерозгалуженої ланцюгової реакції* може служити



зародження якої може бути за рахунок термо- або фотодисоціації:



За ланцюговим механізмом протікають багато реакцій горіння, полімеризації, окислення, термічного і фотохімічного розкладання (так звані реакції термолізу і фотолізу).

4.2.9.2 ОБОРОТНІ РЕАКЦІЇ

Реакції, що протікають одночасно в двох протилежних напрямках, називають оборотними.

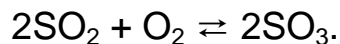
Реакції, що протікають до кінця, коли реагенти повністю перетворюються на продукти реакції, називаються *необоротними*.

Прикладом необоротних реакцій можуть служити реакції розкладання вапняку, тобто реакції в розчинах з утворенням газоподібного або важкорозчинного продукту (який покидає зону реакції).

Взагалі, необоротних реакцій немає і будь-який з необоротних процесів може бути перетворений на оборотний.

Реакцію, що протікає зліва направо (за рівнянням), називають *пряма*, а справа наліво – *зворотна*. Пряма і зворотна реакції в сукупності утворюють *оборотну* реакцію. Для позначення реакцій подібного типа використовується знак \rightleftharpoons .

Розберемо наступну реакцію:



За мірою хімічного перетворення концентрації SO_2 і O_2 зменшуються і швидкість прямої реакції починає знижуватися. Проте поява в системі продуктів (тобто SO_3) викликає зворотну реакцію, швидкість якої буде постійно зростати. В такій оборотній реакції пряма і зворотна реакції продовжуються необмежено довго. Проте настає момент, коли швидкість прямої реакції стає рівною швидкості зворотної реакції. Реакція досягає стану так званої *хімічної рівноваги*. Така рівновага є динамічною, оскільки при цьому два протилежно направлених процеси протікають з рівними швидкостями. Положення хімічної рівноваги може бути досягнуте з будь-якого боку – з боку прямої або зворотної реакції.

У рівновазі концентрації всіх хімічних речовин в реакційній суміші, тобто в нашому випадку SO_2 , O_2 і SO_3 , залишаються постійними. Реакційна суміш в стані рівноваги називається *рівноважною сумішшю*.

Слід зазначити, що реакційна система знаходиться в стані динамічної рівноваги лише до тих пір, поки залишається ізольованою, тобто доки вона не обмінюється зі своїм оточенням ні речовиною, ні енергією – це може бути за постійних умов перебігу реакції.

4.2.10 ЕНТРОПІЙНИЙ ФАКТОР ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Для зворотних хімічних реакцій згідно із законом збереження енергії маємо

$$E_{зв} = E_a + \Delta H,$$

де E_a і $E_{зв}$ – енергії активації прямої та зворотної реакції.

Отже, на стан реагуючих речовин впливають кінетичні й термодинамічні фактори. Стан хімічної рівноваги характеризується тим, що речовини перетворюються в продукти реакції (пряма реакція), і навпаки, продукти реакції перетворюються у вихідні

речовини (зворотна реакція) з однаковими швидкостями. За даних умов виникає динамічна рівновага прямого і зворотного процесів, тобто, хімічні реакції відбуваються як термодинамічно рівноважні процеси. Тому досить мала зміна в стані рівноваги задовольняє рівнянню:

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

Зміна вільної енергії – це найбільш вдалий критерій перебігу реакцій. Якщо в системі відбувається зміна числа моль за рахунок хімічної реакції або переходу речовини з однієї фази в іншу, то їх необхідно врахувати через зміну внутрішньої енергії або вільної енергії Гіббса введенням у рівняння, а саме – додаванням до ентропійного фактора, так званого *хімічного потенціала* (μ_i):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \mu_i.$$

Хімічний потенціал є фактором інтенсивності подібно до температури й тиску. Вираз для хімічного потенціалу *ідеальних* систем має вигляд

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln C_i,$$

де μ_i° – хімічний потенціал за стандартних умов;

C_i – концентрація i -того компонента системи,

а для *реальних* – $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i,$

де a_i – активність i -того компонента системи ($a = \gamma C$, де γ – коефіцієнт активності).

Лекція 12

4.2.11 КАТАЛІЗ

Аналізуючи рівняння Арреніуса ми відзначали, що швидкість хімічної реакції можна збільшити за рахунок зниження *енергії активації*, що обумовлює величину *енергетичного бар'єру*, подолання якого призводить кожне зіткнення учасників реакції до ефективної взаємодії.

Змінити величину E_a можна за допомогою каталізаторів.

Каталізатор – речовина, яка підвищує швидкість хімічної реакції, але сама при цьому не витрачається.

Каталізаторам властиві наступні особливості:

- 1) каталізатор не впливає на загальну стехіометрію реакції;
- 2) каталізатор однаково прискорює пряму і зворотну реакції. Тому він збільшує швидкість досягнення рівноваги. Проте каталізатор не змінює положення рівноваги. Це означає, що він не змінює рівноважні концентрації. Отже, каталізатор не змінює і вихід (кількості продукту) реакції;
- 3) каталізатор впливає на механізм реакції, відкриваючи новий шлях протікання реакції. При цьому зменшується енергія

- активації (рис. 4.6.). В результаті виявляється, що більше число реагуючих молекул володіє енергією, необхідною для успішного зіткнення. Відповідно цьому збільшується загальне число зіткнень в одиницю часу, що збільшує швидкість реакції;
- 4) каталізатор може збільшувати швидкість однієї реакції, але не збільшувати швидкість іншої, схожої з нею реакції (тобто володіє вибірковою дією);
 - 5) каталізатор бере хімічну участь в реакції. Він витрачається на одній стадії і *регенерує* (відновлюється) на наступній стадії реакції. Таким чином, каталізатор може використовуватися повторно, не піддавшись остаточному перетворенню. Проте, хоча каталізатор не піддається результуючому хімічному перетворенню, він цілком може змінювати свій фізичний стан.

Каталізатори підрозділяють на три типи:

- ✓ гомогенні;
- ✓ гетерогенні;
- ✓ біологічні (біокаталізатори, або ферменти).

Всі ці типи каталізаторів можуть бути *позитивними*, такими що збільшують швидкість реакцій.

Існують і такі речовини, які зменшують швидкість хімічної реакції; вони називаються *інгібіторами*. Інгібітори інколи розглядають як *негативні* каталізатори. Механізм їхньої дії зовсім не протилежний механізму дії каталізаторів, оскільки вони не підвищують енергію активації. Інгібітори просто перешкоджають звичайному шляху протікання хімічної реакції, вступаючи в реакцію з якими-небудь проміжними речовинами і видаляючи їх з реакційної суміші, що затрудняє протіканню всієї послідовності стадій в багатостадійній реакції.

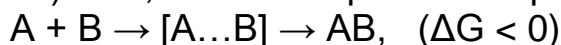
Прикладом інгібіторів є гліцерин, який уповільнює розкладання пероксиду гідрогену. Ця реакція інгібується також розбавленими кислотами.

4.2.11.1 ТИПИ КАТАЛІЗУ

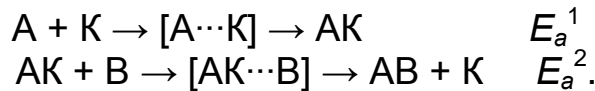
Реакції, що відбуваються за участю каталізаторів називаються *каталітичними*, або *процесом каталізу*.

Залежно від того, чи знаходиться каталізатор в тій же фазі, що і реагуючі речовини, або утворює самостійну фазу, говорять про *гомогенний* або *гетерогенний каталіз*.

Механізм каталітичної дії для них не однаковий, проте і в тому і в іншому випадку відбувається прискорення реакції за рахунок зниження E_a (рис. 4.6). Так, повільно протікаюча реакція



у присутності каталізатора йде з більшою швидкістю в дві стадії:



Тобто, утворюються частинки проміжної сполуки АК (каталізатора з реагентами), потім активного комплексу АК...В і кінцеві продукти з регенерацією каталізатора. Отже, каталітичний шлях виявляється кінетично вигіднішим, ніж пряма взаємодія початкових речовин.

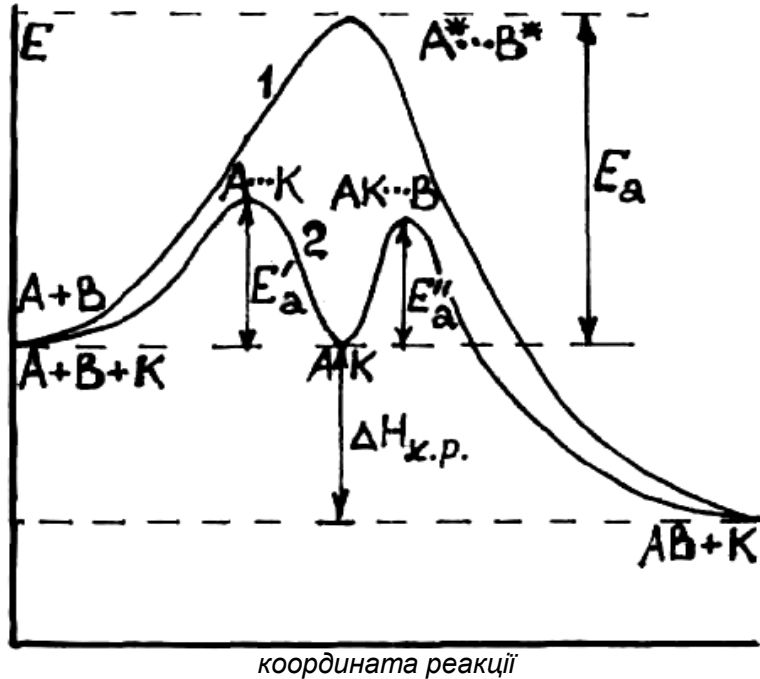


Рис. 4.6 – Зображення реакційного шляху некаталітичної реакції (крива 1) і гомогенної каталітичної реакції (крива 2).

Збільшення швидкості реакції у присутності каталізатора визначається за формулою:

$$\frac{V^1}{V} = \frac{k^1}{k} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a^1}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \exp(E_a - E_a^1),$$

де V^1, k^1, E_a^1 – параметри каталітичного процесу;
 V, k, E_a – некаталітичного процесу

$$\ln k^1/k = 2,303 \lg k^1/k = E_a - E_a^1/RT.$$

4.2.11.2 ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

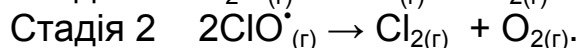
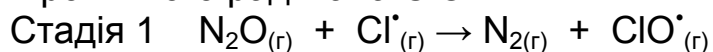
Гомогенний каталіз здійснюється, коли каталізатор і реагуюча система знаходяться в однаковому фазовому стані. Для пояснення каталізу такого типу зазвичай притягуються уявлення про утворення проміжної сполуки.

Прикладом каталізу цього типу може служити каталітичне

розкладання оксиду динітрогена N_2O в газовій фазі. Оксид динітрогена – поширений анестезуючий засіб. При кімнатній температурі він порівняно інертний, розкладається тільки при температурах вище $1000\text{ }^\circ\text{K}$:



Проте його розкладання каталізується слідами газоподібного хлора, особливо у присутності світла. Мабуть, роль каталізатора виконують радикали хлора, які утворюються в результаті фотолізу газоподібного хлора (див. нижче). Імовірно, радикал хлора реагує з N_2O , утворюючи проміжного радикала $ClO\cdot$:



4.2.11.3 ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Гетерогенний каталіз здійснюється у тому випадку, коли каталізатор і реагуюча система знаходяться в різних фазових станах.

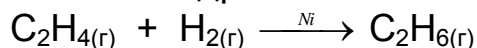
Для пояснення гетерогенного каталізу часто притягуються уявлення *теорії проміжних сполук*.

Всі гетерогенні процеси відбуваються на поверхні поділу фаз. Більш всього вивчені ті гетерогенні процеси, при яких молекули газової фази реагують з поверхнею твердого тіла. Гетерогенний каталіз на твердій поверхні може бути пояснений на основі уявлень теорії адсорбції.

Термін *адсорбція* означає концентрування (накопичення) молекул на поверхні поділу фаз. (Необхідно розрізняти терміни *адсорбція* і *абсорбція*. Останній означає проникнення молекул в об'єм іншої речовини.) Розрізняють адсорбцію двох типів:

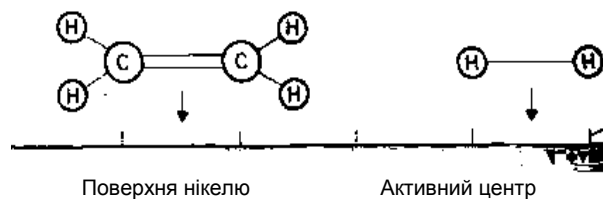
- *фізична адсорбція* відбувається, коли молекули зв'язуються з «*активними центрами*» на поверхні твердої речовини силами Ван-дер-Ваальса.
- *хімічна адсорбція*, або *хемосорбція*, відбувається, коли адсорбуючі молекули зв'язуються з активними центрами адсорбента хімічними зв'язками.

Гетерогенний каталіз зазвичай включає як фізичну адсорбцію, так і хемосорбцію. Деякі хіміки вважають, що механізм гетерогенного каталізу включає п'ять названих нижче стадій, причому всі вони оборотні. Наприклад, при каталітичному гідруванні етилену при $400\text{ }^\circ\text{K}$ з використанням тонкоподрібненого *нікелевого* каталізатора



ці п'ять стадій можуть перебігати таким чином:

1. *Дифузія*. Реагуючі молекули дифундують до поверхні твердої речовини (див. рис.).



2. *Адсорбція*. Реагуючі молекули спочатку піддаються фізичній адсорбції на *активних центрах* поверхні твердої речовини. Потім вони хемосорбуються на ній.
3. *Хімічна реакція*. Реагуючі молекули, що виявляються поруч один з одним, вступають в реакцію між собою з утворенням продуктів.
4. *Десорбція*. Це стадія зворотна стадії адсорбції. Після завершення реакції молекули продуктів виявляються спочатку хемосорбованими на поверхні. Потім вони стають фізично адсорбованими на ній і врешті-решт вивільняються з поверхні.
5. *Дифузія*. Молекули продуктів дифундують від поверхні.

Відзначимо, що Гідроген адсорбується на поверхневих атомах нікелю в атомарному вигляді. Тонкоподрібнений стан каталізатора забезпечує велику площу його поверхні і тим самим підвищує ефективність його каталітичної дії.

4.2.11.4 КАТАЛІТИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

Каталітичні перетворювачі (*конвертери*) використовуються в деяких системах викиду вихлопних газів для перетворення шкідливих газів на нешкідливі. На рис. 4.7. показана схема типового каталітичного перетворювача – вихлопні газу (які містять вуглеводні і монооксид карбону) з домішками свіжого повітря (містить Оксиген) пропускають крізь шар кульок, покритих платиновими і паладієвими каталізаторами. В результаті вуглеводні і монооксид карбону перетворюються на воду і діоксид карбону, які є нешкідливими речовинами. Автомобілі, обладнані каталітичними перетворювачами,

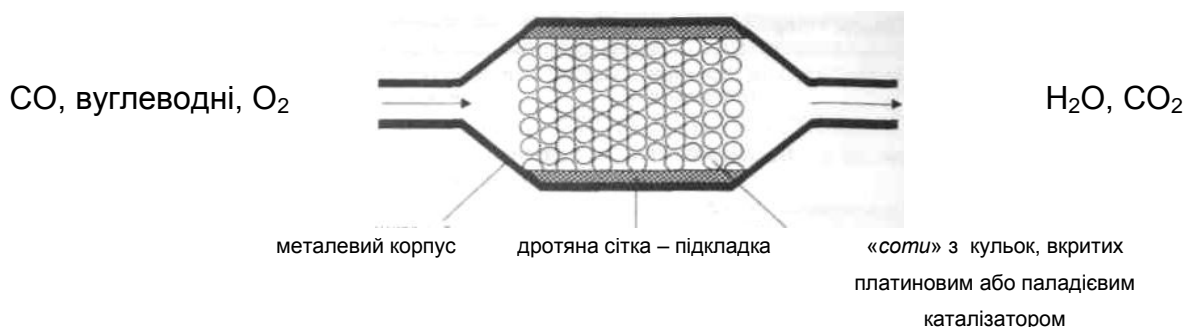


Рис. 4.7 – Каталітичний перетворювач вихлопних газів.

повинні заправлятися тільки таким бензином, який не містить домішок п्लумбума, щоб запобігти отруєнню каталізатора п्लумбумом. Каталітичні перетворювачі використовуються також для відновлення оксидів нітрогену у вільний нітроген.

4.2.11.5 ПРОМОТОРИ І КАТАЛІТИЧНІ ОТРУТИ

Промотором називається речовина, яка підсилює ефективність дії каталізатора. Наприклад, невеликі кількості оксидів калія і алюмінія використовуються як промотори, поліпшуючі дію залізного каталізатора при синтезі аміаку в процесі Габера.

Каталітичні отрути (сполуки п्लумбума, карбона, ціаніда) знижують ефективність дії каталізаторів. Так, при гідруванні алкенів за допомогою тонкоподрібненого нікелевого каталізатора дія останнього може пригнічуватись монооксидом карбона.

4.2.11.6 ФЕРМЕНТАТИВНИЙ КАТАЛІЗ

Ферменти (ензими) – це білкові молекули, які каталізують хімічні реакції в біологічних системах.

Вони володіють цілою низкою специфічних властивостей і характеристик. Відносна молекулярна маса ферментів має значення від 10^5 до 10^7 . За своїм розміром молекули ферментів потрапляють в область колоїдних частинок, що не дає можливості віднести їх ні до гомогенних, ні до гетерогенних каталізаторів. Тому їх виділяють в самостійний клас каталізаторів. Їх часто називають біологічними каталізаторами або *біокаталізаторами*. Без їхньої дії більшість біохімічних реакцій протікали б дуже повільно, що перешкоджало б нормальному функціонуванню живого організму.

Ензими широко застосовуються в харчовій промисловості (хлібопечення, виноробство, пивоваріння, сироваріння, виробництві чаю, оцту, спирту), мікробіологічній і фармацевтичній промисловості, в медицині.

Лекція 13

4.3 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

4.3.1 КОНСТАНТА РІВНОВАГИ

При розгляді *оборотних реакцій* (див. 4.2.9) наголошувалося, що за постійних умов в таких системах настає динамічна хімічна рівновага.

Для стану *хімічної рівноваги* характерні три ознаки:

- 1) швидкості *прямої* і *зворотної* реакції мають бути однаковими;
- 2) у системі не повинно відбуватися жодних видимих змін;
- 3) така система має бути *ізольованою*.

Так, для реакції $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
згідно ЗДМ можна записати для прямої реакції

$$V_{пр.} = k_{пр.} [A]^a \cdot [B]^b$$

для зворотної реакції

$$V_{об.} = k_{об.} [C]^c \cdot [D]^d.$$

За умови $V_{об.} = V_{пр.}$ отримуємо

$$k_{пр.} [A]^a \cdot [B]^b = k_{об.} [C]^c \cdot [D]^d.$$

Звідси легко одержати вираз для відношення констант швидкостей прямої і зворотної реакцій:

$$\frac{k_{пр.}}{k_{об.}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_C$$

де K_C – константа рівноваги.

Отримане рівняння є математичним вираженням закону діючих мас при хімічній рівновазі:

відношення добутків рівноважних концентрацій речовин правої і лівої частин рівняння, зведених в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів, представляє сталу величину незалежно від тих умов, за яких здійснюється реакція, якщо температура залишається постійною.

Вираз константи рівноваги через концентрації продуктів і реагентів (K_C) характерний для реакцій в розчинах.

Відзначимо, що права частина виразу для константи рівноваги містить тільки концентрації розчинених речовин. Вона не повинна включати жодних членів, які відносяться до чистих твердих речовин, що приймають участь в реакції, або чистих рідин, розчинників, оскільки ці учасники перетворення вважаються постійними.

Для реакцій за участю газів константа рівноваги виражається через парціальний тиск газів, а не через їх концентрації. В цьому випадку константу рівноваги позначають символом K_p .

Звернемо увагу також на те, що концентрації або парціальний тиск продуктів тобто речовин, вказаних в правій частині хімічного рівняння, завжди утворюють чисельник, а концентрації або парціальний тиск реагентів, тобто речовин, вказаних в лівій частині хімічного рівняння, завжди утворюють знаменник виразу для константи рівноваги.

Константа рівноваги може виявитися як розмірною, так і безрозмірною величиною – це залежить від виду її математичного виразу. Так, якщо чисельник і знаменник дроби мають однакові розмірності, то константа рівноваги є безрозмірною величиною. Інакше константа рівноваги має розмірність, що виражається в одиницях концентрації або тиску.

4.3.2 ГЕТЕРОГЕННІ РІВНОВАГИ

Як приклад реакції, що призводить до гетерогенної рівноваги, розглянемо термічну дисоціацію карбонату кальцію:



Константа рівноваги цієї реакції визначається виразом

$$K_p = (p_{\text{CO}_2})_{\text{рівн.}}$$

Відзначимо, що в цей вираз не входять члени, які відносяться до двох твердих речовин, що приймають участь в реакції.

4.3.3 ЗСУВ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ

Величина константи рівноваги указує на ступінь завершеності (інакше, *просунутості*) хімічної реакції. Якщо константа рівноваги велика, то концентрації продуктів більші в порівнянні з концентраціями реагентів. В цьому випадку говорять, що *положення рівноваги зрушене управо*. І навпаки, якщо константа рівноваги має невелику величину (менш одиниці), то положення рівноваги *зрушене вліво*. В цьому випадку концентрації продуктів невеликі.

4.3.3.1 ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЄ

У короткому повідомленні, представленому Паризькій академії наук в 1884 р., Анрі Ле Шательє проголосив свій знаменитий принцип, дослівний переклад якого виглядає таким чином:

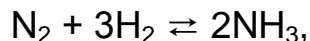
«Всяка система, що перебуває в стійкій хімічній рівновазі, будучи схильна до впливу зовнішньої дії, яка спрямована на зміну її температури або конденсації (тиску, концентрації, числа молекул в одиниці об'єму), що надається повсюдно або лише в деяких її частинах, здатна піддаватися лише таким внутрішнім змінам, які, якщо вони здійснюються спонтанно, повинні призвести до зміни температури або конденсації в напрямку, протилежному тому, який відбувається в наслідок зовнішньої дії».

Мабуть, через те, що цей принцип був сформульований настільки довго і ваговито, згодом його багато раз намагалися сформулювати по-іншому – типове спрощене формулювання принципу Ле Шательє таке:

«якщо рівноважна система піддається зміні, вона змінюється так, щоб зменшити дію цієї зміни».

Проте, як відзначив сам Ле Шательє в 1933 р. (майже через 50 років!), його перше формулювання було єдино правильним і точним.

Весь час, після того, як був вперше сформульований принцип Ле Шательє, він знаходився в центрі багатьох дискусій. Так, наприклад, слід зазначити, що в своєму звичному формулюванні принцип Ле Шательє нездатний дати правильні передбачення навіть для реакції:



яка завжди розглядується у всіх підручниках, як «простий» приклад застосування цього принципу.

Дійсно, якщо ми розглянемо зміну цієї рівноваги в результаті додавання невеликої кількості Нітрогену (за постійної температури і тиску), то виявиться, що напрям ефекту залежить від мольної частки вже наявного Нітрогену. Якщо ця мольна частка менше 0,5, додавання Нітрогену призводить до утворення декілька більшої кількості аміаку, але якщо мольна частка нітрогену більше 0,5, то виявляється протилежний ефект. Це означає, що дана система не завжди підкорюється принципу Ле Шательє.

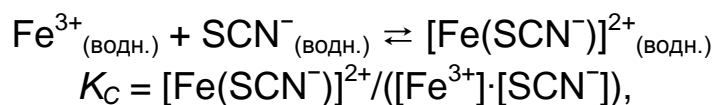
Таким чином, не дивлячись на зовнішню простоту своєї основної ідеї, принцип Ле Шательє виявився занадто схемним, тому пошук точного формулювання простого і загального принципу триває і в наш час.

Принцип Ле-Шательє універсальний, оскільки він застосовується не лише до чисто хімічних процесів, але і до фізико-хімічних явищ, таких, як кристалізація, розчинення, кипіння. Розгледимо застосування принципу Ле Шательє для пояснення дії різних факторів, що зрушують стан рівноваги системи.

4.3.3.2 КОНЦЕНТРАЦІЯ

Якщо в реакційній системі, яка знаходиться в стані хімічної рівноваги, змінити концентрації реагентів, то положення рівноваги також зміниться, незмінною залишиться тільки константа рівноваги. При постійній температурі значення константи рівноваги залишається незмінним незалежно від яких би то не було змін в концентраціях реагентів і продуктів.

Покажемо яким чином змінюється положення рівноваги при зміні концентр учасників реакції. Розгледимо як приклад реакцію між іоном феруму і тіоціанатним іоном з утворенням комплексного іона тіоціанатоферума (III). У рівновазі беруть участь всі три іони:



де K_C – константа рівноваги, вказаної реакції при заданій температурі.

Якщо тепер додати в рівноважну суміш додаткову кількість іонів Fe^{3+} , то константа рівноваги повинна зберігати постійне значення. Оскільки концентрація іонів Fe^{3+} збільшилася, відношення в правій частині вираження для константи рівноваги (таке відношення називається «уявною константою рівноваги») стає менше свого рівноважного значення (тобто *дійсної константи рівноваги*):

$$\frac{[[Fe(SCN^-)]^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [SCN^-]} < \left\{ \frac{[[Fe(SCN^-)]^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [SCN^-]} \right\}_{рівн}$$

В результаті реакція починає протікати так, щоб концентрація іонів Fe^{3+} зменшилася і відношення концентрацій в лівій частині приведеної вище нерівності (уявна константа рівноваги) досягло значення дійсної константи рівноваги. Іншими словами, в даній ситуації повинна протікати пряма реакція.

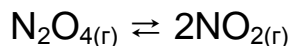
Концентрації реагентів впливають не лише на положення рівноваги, але і на швидкість, з якою досягається ця хімічна рівновага. У більшості реакцій швидкість, з якою досягається положення рівноваги, тим більше, чим більше концентрація реагентів.

4.3.3.3 ТИСК

Вплив тиску на рівноважні системи, у складі яких немає газів, дуже незначний. Тому ми розглянемо тут тільки такі системи, які містять гази (об'єкти пневмохімії).

Зміна тиску газовій рівноважній суміші не впливає на константу рівноваги. Не впливає на неї і зміна зовнішнього (прикладеного до системи) тиску. Проте зміна тиску впливає на положення рівноваги.

Розглянемо вплив зміни повного тиску на положення наступної рівноваги:



Константа рівноваги цієї реакції має таке вираження:

$$K_p = \left(\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \right)_{рівн.}$$

де K_p – константа рівноваги реакції при заданій температурі, p_{NO_2} і $p_{N_2O_4}$ – парціальний тиск газів NO_2 і N_2O_4 відповідно. Вони пов'язані з повним тиском P системи таким чином:

$$p_{NO_2} = x_{NO_2} \cdot P \quad \text{та} \quad p_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} \cdot P$$

де x_{NO_2} і $x_{N_2O_4}$ – мольні частки відповідних газів. Підставляючи ці вирази для парціального тиску в рівняння для константи рівноваги, отримуємо:

$$K_p = \left(\frac{x_{NO_2}^2 \cdot P^2}{x_{N_2O_4} \cdot P} \right)_{рівн.} = \left(\frac{x_{NO_2}^2 \cdot P}{x_{N_2O_4}} \right)_{рівн.}$$

При постійній температурі права частина цієї рівності теж має бути постійною. Отже, якщо повний тиск P в системі зростає, то відношення

$$\left(\frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} \right)$$

повинно зменшитися. Це означає, що частка x_{NO_2} повинна зменшитися, а частка $x_{N_2O_4}$ повинна збільшитися. Іншими словами, повинна протікати зворотна реакція.

На закінчення слід зазначити, що тиск, як і концентрація, впливає і на швидкість досягнення хімічної рівноваги. При зростанні тиску реагенту збільшується також число зіткнень між реагуючими частинками. Тому рівновага досягається швидше.

4.3.3.4 КАТАЛІЗАТОРИ

На минулій лекції (див. 4.2.11.) було показано, що каталізатор – це речовина, яка збільшує швидкість хімічної реакції.

В оборотній реакції каталізатор в рівній мірі повинен збільшувати як швидкість прямої, так і зворотною реакцій. Крім того, каталізатор не надає впливу на концентрації реагентів і продуктів. З цієї причини каталізатор не впливає як на константу рівноваги, так і на положення рівноваги. Каталізатор впливає тільки на швидкість, з якою досягається рівновага.

4.3.3.5 ТЕМПЕРАТУРА

На відміну від зміни концентрації або тиску, зміна температури призводить до зміни значення величини константи рівноваги. Відзначимо також, що підвищення температури призводить і до зростання швидкості, з якою досягається рівновага. Вплив температури на швидкість реакції ми детально розглядали вище.

У табл. 4.3(а) вказані значення константи рівноваги для реакції синтезу аміаку при чотирьох різних температурах. Ця константа рівноваги визначається виразом:

$$K_p = \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \right)_{рівн.}$$

Відзначимо, що дана константа рівноваги K_p має розмірність атм^{-2} . Приведені в таблиці значення показують, що константа рівноваги екзотермічної реакції зменшується при підвищенні температури.

Таблиця 4.3 – ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КОНСТАНТУ РІВНОВАГИ

а) $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$ $\Delta H^\circ_{298} = -92$ кДж/моль		б) $N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$ $\Delta H^\circ_{298} = +57$ кДж/моль	
Температура, °К	$K_p,$ атм ⁻²	Температура, °К	$K_p,$ атм
400	$11,0 \cdot 10^2$	275	$2,2 \cdot 10^{-2}$
500	$1,6 \cdot 10^{-1}$	350	4,5
600	$3,1 \cdot 10^{-3}$	500	$1,5 \cdot 10^3$
700	$6,3 \cdot 10^{-5}$		

У таблиці. 4.3(б) вказані значення константи рівноваги для реакції термічної дисоціації тетраоксида динітрогена при різних температурах. Константа рівноваги цієї реакції визначається виразом:

$$K_p = \left(\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \right)_{\text{рівн.}}$$

Наведена константа рівноваги K_p має розмірність атм. Приведені в таблиці значення K_p показують, що константа рівноваги ендотермічної реакції збільшується при підвищенні температури.

Таким чином, якщо взяти рівноважну суміш цих двох оксидів нітрогену і потім підвищити температуру суміші, утворюється нова рівноважна суміш. Вона повинна відповідати новому, більшому значенню константи рівноваги. Уявна константа рівноваги (відношення парціального тиску, вказане в правій частині приведеного вище виразу), повинна збільшуватися до тих пір, поки вона не досягне рівноважного значення, відповідного вищій температурі (тобто нової константи рівноваги). Це означає, що парціальний тиск NO_2 повинен збільшитися, а парціальний тиск N_2O_4 повинен зменшитися. Отже, в даному випадку повинна просунутися пряма реакція, тобто рівновага зміщується управо.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Дайте визначення ентальпії (H), ентропії (S), потенціалу Гіббса (G) і їх стандартних величин.
2. Напишіть рівняння, що зв'язують наступні величини: ΔG і T; ΔH і ΔS ; ΔG і $K_{\text{рівноваги}}$; ΔG° і E° .
3. Що характеризують рівність $\Delta G^\circ = 0$ і нерівність $\Delta G^\circ < 0$ та $\Delta G^\circ > 0$?
4. За яких умов ентальпійний фактор визначає самодовільне протікання хімічного процесу?
5. За яких умов ентропійний фактор визначає самодовільне протікання хімічного процесу?
6. Сформулюйте закон Гесса і його наслідки.
7. Як залежить швидкість реакції від концентрації?
8. У скільки разів зросте швидкість прямої реакції синтезу аміаку в газовій фазі, якщо збільшити тиск в два рази?
9. У початковий момент протікання газоподібної реакції $A + 3B = 2C$ концентрації $A = 1,5$ моль, $B = 2,5$ моль. Визначити концентрації N_2 і H_2 , якщо утворилося $C = 0,5$ моль.
10. Чим молекулярність реакції відрізняється від її порядку? За яких умов вони збігаються?
11. Напишіть ЗДМ для реакцій:
 - a. $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$
 - b. $CaCO_{3(т)} = CaO_{(т)} + CO_{2(г)}$
 - c. $4Al_{(т)} + 3O_{2(г)} = 2Al_2O_{3(т)}$
12. Що визначає величину температурного коефіцієнта швидкості реакції?
13. У скільки разів зросте швидкість реакції при нагріванні на 10° , якщо $E_a = 54,4$ Дж.
14. Обчислити енергію активації E_a реакції:
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$
якщо константи швидкості її при 288° і $313^\circ K$ відповідно рівні $3,1 \cdot 10^{-4}$ і $8,15 \cdot 10^{-3}$.
15. У чому причина зміни швидкості реакції при введенні каталізатора?
16. Як називається відношення констант прямої і зворотної реакції?
17. Дайте визначення всім величинам, що входять в рівняння Арреніуса.

ТЕМА V РОЗЧИНИ

Розчини – це гомогенні (однофазні) системи змінного складу, що складаються з двох або більш речовин (компонентів).

За характером агрегатного стану розчини можуть бути *газоподібними, рідкими і твердими.*

Так, наприклад: повітря – це газоподібний розчин, гомогенна суміш газів; горілка – рідкий розчин, суміш декількох речовин, які створюють одну рідку фазу; морська вода – рідкий розчин, суміш твердої (сіль) і рідкої (вода) речовин, які створюють одну рідку фазу; латунь – твердий розчин, суміш двох твердих речовин (Купруму і Цинку), які створюють одну тверду фазу. Суміш бензину і води не є розчином, оскільки ці рідини не розчиняються одна в одній, залишаючись у вигляді двох рідких фаз з межею поділу.

Компоненти розчинів зберігають свої унікальні властивості і не вступають в хімічні реакції між собою з утворенням нових сполук. Так, при змішуванні двох об'ємів водню з одним об'ємом кисню виходить газоподібний розчин. Якщо цю газову суміш підпалити, то утворюється нова речовина – вода, яка сама по собі не є розчином.

Проте інколи буває важко провести грань між фізичним перемішуванням речовин і їх хімічною взаємодією. Наприклад, при змішуванні газоподібного хлориду водню HCl з водою H_2O утворюються іони H_3O^+ і Cl^- . Вони притягують до себе сусідні молекули води, утворюючи *гідрати*. Таким чином, початкові компоненти – HCl і H_2O – після змішування зазнають істотні зміни. Проте *іонізація* і *гідратація* (у спільному випадку – *сольватація*) розглядаються як фізичні процеси, які відбуваються при утворенні розчинів.

Розчини мають надзвичайно велике практичне значення, в них протікають багато хімічних реакцій, у тому числі і ті, що лежать в основі обміну речовин в живих організмах.

5.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Компонент, присутній в розчині в більшій кількості, прийнято називати *розчинником*, решта компонентів – *розчиненими речовинами*.

Залежно від розмірів частинок компонентів розчини діляться на *дійсні* (де які автори їх звать *справжні*) і *колоїдні*.

У дійсних розчинах (далі частіше будемо їх звать просто *розчинами*) розчинена речовина диспергує до атомного або молекулярного рівня, частинки розчиненої речовини невидимі ні

візуально, ні під мікроскопом, вони вільно пересуваються в середовищі розчинника. Дійсні розчини – термодинамічно стійкі системи, необмежено стабільні в часі.

Таким чином, справжнім (дійсним) розчином називають гомогенну (однорідну) систему, до складу якої входить два або більше компонентів, кількісні співвідношення яких можуть змінюватись у широких межах.

Відокремити компоненти цих розчинів механічним методом неможливо насамперед тому, що вони є фізико-хімічними системами, а не механічними сумішами. Доказом цього є те, що під час розчинення відбуваються енергетичні зміни, які вказують на наявність взаємодії між розчинником і розчиненою речовиною.

Рушійними силами утворення розчинів є *ентропійний* і *ентальпійний* фактори.

При розчиненні газів в рідині ентропія завжди зменшується $\Delta S < 0$, а при розчиненні кристалів зростає ($\Delta S > 0$). Чим сильніше взаємодія розчиненої речовини і розчинника, тим більше роль ентальпійного фактору в утворенні розчинів. Знак зміни ентальпії розчинення визначається знаком суми всіх теплових ефектів процесів, супроводжуваних розчиненням, з яких основний вклад вносять руйнування кристалічної ґратки на вільні іони ($\Delta H > 0$) і взаємодія іонів, що утворилися, з молекулами розчинника (*сольватація* $\Delta H < 0$). При цьому незалежно від знаку ентальпії при розчиненні (абсолютно нерозчинних речовин немає) завжди:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0.$$

Це відбувається тому, що перехід речовини в розчин супроводжується значним зростанням ентропії внаслідок прагнення системи до розупорядкування. Для рідких розчинів (або *розплавів*) процес розчинення йде самодовільно ($\Delta G < 0$), до встановлення динамічної рівноваги між розчином і твердою фазою.

Дві речовини, що розчиняються одна в одній в будь-яких пропорціях з утворенням дійсних розчинів, називають *повністю взаєморозчинними*. Такими речовинами є всі гази, багато рідин (наприклад, етиловий спирт – вода, гліцерин – вода, бензол – бензин), деякі тверді речовини (наприклад, аргентум – аурум). Для отримання твердих розчинів необхідно спочатку розплавити початкові речовини, потім змішати їх і дати затвердіти. При їх повній взаєморозчинності утворюється одна тверда фаза.

Якщо два компоненти утворюють одну фазу при змішуванні лише в певних пропорціях, а в інших випадках виникають дві фази, то вони називаються *частково взаєморозчинними*. Такими є, наприклад, вода і бензол: дійсні розчини виходять з них тільки при

додаванні незначної кількості води до великого об'єму бензолу або незначної кількості бензолу до великого об'єму води. При змішуванні рівних кількостей води і бензолу, утворюється двофазна рідка система. Нижній її шар – це вода з невеликою кількістю бензолу, а верхній – бензол з малою домішкою води. В твердій речовині, яка утворюється при частковій розчинності компонентів, зберігаються дрібні кристали одного з початкових компонентів.

Відомі також речовини, які зовсім не розчиняються одна в іншій, наприклад, вода і ртуть. Якщо дві речовини лише частково *взаєморозчинні*, то при даних температурі і тиску існує гранична кількість однієї речовини, яка здатна утворити дійсний розчин з іншою в рівноважних умовах.

Розчин з граничною концентрацією розчиненої речовини називають *насиченим*. Можна приготувати і так званий *пересичений розчин*, в якому концентрація розчиненої речовини навіть більше, ніж в насиченому. Проте пересичені розчини нестійкі, і при щонайменшій зміні умов, наприклад при перемішуванні, попаданні частинок пилу або додаванні кристалів речовини, яка розчиняється, надлишок розчиненої речовини випадає в осад.

Розчини, які є провідниками електричного струму, називають *електролітами*, а ті розчини, які не проводять електричний струм, називають *молекулярними розчинами*.

У хімічній практиці найбільш важливе значення мають розчини, приготовлені на основі рідкого розчинника. Саме рідкі суміші в хімії називають просто *розчинами*. Найбільш широко вживаним неорганічним розчинником є *вода*. Розчини з іншими розчинниками називаються *неводними*.

5.2 ВОДА ЯК РОЗЧИННИК

Вода є прозорою безбарвною рідиною, що володіє цілою низкою аномальних фізичних властивостей. Наприклад, вона має аномально високі температури замерзання і кипіння, а також поверхневий натяг. Її питомі ентальпії випаровування і плавлення (з розрахунку на 1 г) вищі, ніж майже решта всіх інших речовин. Особливістю води є також те, що її густина в рідкому стані при 4°C більше густини льоду. Тому лід плаває на поверхні води.

Вода по праву вважається за універсальний розчинник, оскільки в тій чи іншій мірі в ній розчиняються практично всі елементи таблиці Менделєєва. Тому у природі вода утворює безліч розчинів, і завжди має численні домішки завислих частинок і розчинених речовин. Інакше кажучи, *природна вода* (це вода морів, океанів, рік та озер, ґрунтова вода) утворює з іншими речовинами

дисперсні системи: дійсні (справжні) і колоїдні розчини, або грубодисперсні системи.

Розчинені речовини впливають на властивості питної та технічної води. Практичне значення води визначається концентрацією розчинених у ній речовин або ступенем мінералізації.

Питна вода повинна мати обмежену кількість іонів Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} ; HCO_3^- , зовсім неприпустимі іони важких металів, колоїдні і грубодисперсні частинки.

Якщо у технічній воді міститься велика кількість грубодисперсних частинок, солей кальцію та магнію (*гідрокарбонати*), під час роботи технологічних агрегатів утворюються осади, наприклад:



які часто спричиняють руйнування вузлів та агрегатів. Причому разом з CaCO_3 або MgCO_3 осідають дисперсні частинки і осад стає досить щільним. З огляду на це важливою характеристикою води є її загальна *твердість* (часто вживають термін *жорсткість*), яка обчислюється за формулою

$$T_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}},$$

де $T_{\text{H}_2\text{O}}$ – твердість води; $C_{\text{Ca}^{2+}}$, $C_{\text{Mg}^{2+}}$ – концентрація ммоль/л *еквівалентів іонів* відповідно кальцію і магнію.

Загальна твердість води річок змінюється в інтервалі 0,5-6,0 ммоль/л. Твердість, зумовлена вмістом бікарбонатів кальцію і магнію, називається бікарбонатною, або тимчасовою твердістю, адже вона, як це видно з наведеної реакції, усувається вже під час кипіння води, в результаті в воді лишаються солі CaSO_4 і MgSO_4 , вміст яких зумовлює *сталу твердість*.

Морська вода займає 72% земної поверхні і характеризується великим вмістом мінеральних речовин. Кількість сухих речовин у 1 кг морської води становить 33-35 г, через що вона є солоною. З огляду на це її не можна використовувати у промисловості та сільському господарстві. Водночас із морської води одержують чимало корисних речовин (наприклад, NaCl , I_2).

Для поліпшення якості води її піддають різним методам очищення. Останні поділяють на дві групи – деструктивні і регенеративні.

Сутність деструктивних методів зводиться до руйнування дисперсних систем і вилучення дисперсної фази з води – у вигляді осадів або газів.

При регенеративних методах, домішки вилучають без їх руйнування, що уможливорює їх подальше використання. Найбільш ефективним вважають метод очищення за допомогою *іонітів*. Цим методом можна усунути навіть сталу твердість води і одержати

дистильовану воду. Таку воду застосовують для особливо чистих технологічних процесів, наприклад, у фотолітографії, її використовують у медицині для приготування ліків, та в хімічних лабораторіях для отримання навіть надчистих речовин. Вона широко використовується як розчинник в хімічній технології, а також в лабораторній практиці.

Вода є універсальним розчинником, необхідним для протікання біохімічних реакцій. Справа в тому, що вона чудово розчиняє іонні сполуки, а також багато ковалентних сполук.

Здатність води розчиняти речовини обумовлена полярністю її молекул. Молекула води володіє порівняно великим дипольним моментом. Тому при розчиненні в ній іонних речовин молекули води орієнтуються навколо іонів, тобто сольватують їх. Водні розчини іонних речовин є електролітами.

Розчинність ковалентних сполук у воді залежить від їх здатності утворювати гідрогенні зв'язки з молекулами води. Гідрогенні зв'язки – це диполь-дипольна взаємодія між атомами гідрогену одної молекули і більш електронегативними атомами другої (сусідньої) молекули. Прості ковалентні сполуки, як, наприклад, *діоксид сульфуру*, *аміак* і *хлорогідроген*, розчиняються у воді. *Оксиген*, *Нітроген* і *діоксид карбона* погано розчиняються у воді. Але, багато органічних сполук, що містять атоми електронегативних елементів, такі як, наприклад, *Оксиген* або *Нітроген*, розчиняються у воді завдяки утворення гідрогенних зв'язків. Як приклади таких речовин можна назвати *етанол* C_2H_5OH , *оцтову кислоту* CH_3COOH , *цукор* $C_{12}H_{22}O_6$ і *діетиламін* $(C_2H_5)_2NH$.

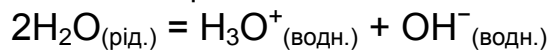
Присутність у воді нелетких розчинених речовин, наприклад *хлориду натрію* або *цукру*, знижує тиск пари і температуру замерзання води, але підвищує її температуру кипіння.

Вода бере участь в безлічі хімічних реакцій як *розчинник*, *реагент* або *продукт*.

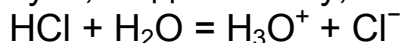
Що стосується води як розчинника, то вище ми вже обговорили цю її властивість.

Щодо реакційної спроможності, то вам повинно бути відомо, що існує чотири типи найважливіших хімічних реакцій, в яких вода бере участь як реагент. Нагадаємо їх.

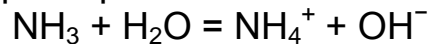
Кислотно-основні реакції. Вода володіє амфотерними властивостями. Це означає, що вона може виступати як в ролі кислоти, так і в ролі основи. Її амфотерні властивості обумовлені здібністю води до самоіонізації:



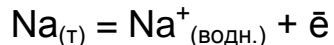
Це дозволяє воді бути, з одного боку, акцептором протона:



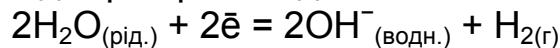
а з іншого боку – донором протона:



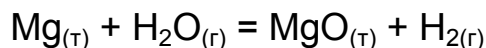
Окислювально-відновні реакції. Вода володіє здатністю виступати як в ролі окиснювача, так і в ролі відновника. Вона окиснює метали, розташовані в електрохімічному ряду напруги вище Станума. Наприклад, в реакції між натрієм і водою відбувається наступний окисний процес:



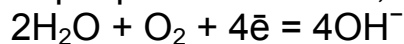
У цій реакції вода грає роль відновника:



Іншим прикладом подібної реакції є взаємодія між магнієм і водяною парою:

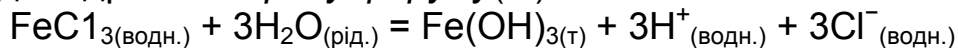


Вода діє як окиснювач в процесах корозії. Наприклад, один з процесів, що протікають при іржавінні заліза, полягає в наступному:

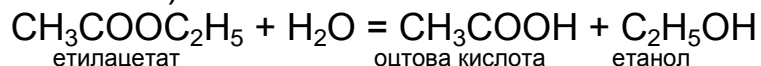


Реакції гідратації. Молекули води здатні сольватувати як катіони, так і аніони. Цей процес називається гідратацією. Вода в кристалах солей називається кристалізаційною водою. Молекули води зазвичай зв'язані з катіоном, що сольватується ними, координаційними зв'язками.

Реакції гідролізу. Гідроліз є реакцією будь-якого іона або молекули з водою. Прикладом реакцій цього типу може бути реакція між хлорогідрогеном і водою з утворенням соляної кислоти. Інший приклад – гідроліз *хлориду феруму(III)*:



Гідроліз органічних сполук також широко поширений. Один з найбільш відомих прикладів – гідроліз *етилацетату* (етилового ефіру оцтової кислоти):



Вода є продуктом багатьох неорганічних і органічних хімічних реакцій. Наприклад, вона утворюється при нейтралізації *кислот* і *основ*. В органічній хімії багато реакцій конденсації супроводжуються відщепленням (*елімінуванням*) молекул води.

5.3 КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ

Важливою характеристикою розчинів служить їх *концентрація*, яка виражає відносну кількість компонентів в розчині.

Розрізняють *масові* і *об'ємні* концентрації, *розмірні* і *безрозмірні*.

До безрозмірних концентрацій відносяться наступні:

Масова частка розчиненої речовини $\omega(B)$ виражається в

частках одиниці або у відсотках:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(A) + m(B)} \text{ (частки)} \quad \text{або} \quad \omega(B) = \frac{m(B)}{m(A) + m(B)} \cdot 100 \text{ (відсотки)},$$

де $m(B)$ і $m(A)$ – маса розчиненої речовини В і маса розчинника А.

Об'ємна частка розчиненої речовини $\nu(B)$ виражається в частках одиниці або об'ємних відсотках:

$$\nu(B) = \frac{\nu(B)}{\sum_i \nu_i} \text{ (долі)} \quad \text{або} \quad \nu(B) = \frac{\nu(B)}{\sum_i \nu_i} \cdot 100 \text{ (відсотки)},$$

де ν_i – об'єм компоненту розчину, $\nu(B)$ – об'єм розчиненої речовини В. Об'ємні відсотки часто називають градусами. Інколи об'ємна концентрація виражається в тисячних частках (промиле ‰) або в мільйонних частках (млн^{-1}), ppm (*parts per million*).

Мольна частка розчиненої речовини $N(B)$ виражається співвідношенням

$$N(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} \text{ (мольні частки)}$$

або

$$N(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} \cdot 100 \text{ (мольні відсотки)}$$

Сума мольних часток компонентів розчину N_i дорівнює одиниці

$$\sum_{i=1}^k N_i = 1$$

До розмірних концентрацій відносяться наступні:

Моляльність розчиненої речовини $C_m(B)$ визначається кількістю речовини $n(B)$ в 1 кг (1000 г) розчинника –

$$C_m(B) = \frac{n(B)}{1 \text{ кг } (A)}, \text{ моль/кг.}$$

Молярна концентрація речовини В в розчині $C(B)$ – вміст кількості розчиненої речовини В в одиниці об'єму розчину (моль/м³, або частіше моль/л):

$$C(B) = \frac{n(B)}{V} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V},$$

де $n(B)$ – кількість моль розчиненої речовини В; $M(B)$ – молярна маса речовини В; V – об'єм розчину.

Молярна концентрація еквівалентів речовини В $C_E(B)$ (*нормальність*) визначається числом еквівалентів розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину (моль·літр⁻¹):

$$C_E(B) = \frac{n_E(B)}{V} = \frac{n_E(B)}{M_E(B) \cdot V},$$

де $n_E(B)$ – кількість еквівалентів речовини В; $M_E(B)$ – молярна маса еквіваленту речовини В.

Титр розчину речовини В (T_B) визначається масою розчиненої

речовини $m(B)$ в г , що міститься в 1 мл розчину ($\text{г}\cdot\text{мл}^{-1}$):

$$T_B = \frac{m(B)}{V}$$

Масові концентрації (масова частка, відсоткова, моляльна) не залежать від температури; об'ємні концентрації відносяться до певної температури.

Розчинність для різних речовин коливається в значних межах і залежить від їх природи, взаємодії частинок розчиненої речовини між собою і з молекулами розчинника, а також від зовнішніх умов (тиск, температури і т. д.).

Розчинність речовини за даних умов називають концентрацію в насиченому розчині. У такому розчині досягається рівновага між речовиною, що розчиняється, і розчином. У відсутності рівноваги розчин залишається стабільним, якщо концентрація розчиненої речовини менше його розчинності (*ненасичений* розчин), або нестабільним, якщо в розчині міститься речовини більше його розчинності (*пересичений* розчин).

Лекція 15

5.4 РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛИТІВ

За термодинамічною ознакою розчини діляться на *ідеальні* і *реальні*.

Для ідеальних розчинів передбачається, що між компонентами розчину будь-якими взаємодіями можна знехтувати. Отже, будь-яка властивість речовин, що розчиняються, при їх змішенні не повинна мінятися. Взаємодія між компонентами розчину, яка може бути виражена через ентальпію сольвації $\Delta H_{\text{сольв}}$, служить в певних межах мірою ідеальності розчину.

Д. І. Менделєєв показав, що взаємодія між компонентами розчину може розглядатися як хімічний процес утворення сполук змінного складу – *сольватів*. Цей підхід лежить в основі хімічної або сольватної теорії розчинів. Якщо при кристалізації тверда фаза містить молекули розчинника, то її називають *кристалосольват*.

5.4.1 КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Ті характеристики розчину, які залежать в основному від його концентрації (числа молекул розчиненої речовини на одиницю об'єму або маси розчинника), а не від природи розчиненої речовини, називають *колігативними*.

Наприклад, температура кипіння чистої води при нормальному атмосферному тиску рівна $100\text{ }^\circ\text{C}$, а температура кипіння розчину, що містить 1 моль розчиненої (недисоціюючої) речовини в 1000 г

води, складає вже 100,52 °С незалежно від природи цієї речовини. Якщо ж речовина дисоціює, утворюючи іони, то температура кипіння збільшується пропорційно зростанню спільного числа частинок розчиненої речовини, яка завдяки дисоціації перевищує число молекул речовини, доданих в розчин.

Іншими важливими колігативними величинами є температура замерзання розчину, осмотичний тиск і парціальний тиск пари розчинника.

5.4.1.1 ЗАКОН ГЕНРІ

Якщо розчинена речовина характеризується великою пружністю пари в порівнянні з пружністю пари розчинника ($p_B \gg p_A$) і при цьому обидва компоненти розчину хімічно інертні, то розчинення такої газоподібної речовини в рідині підкоряється закону Генрі:

кількість розчиненого газу при сталій температурі прямо пропорційна його парціальному тиску:

$$C_i = K_H \cdot p_i$$

де C_i – розчинність газу в рідинній фазі в стані рівноваги;

K_H – коефіцієнт пропорціональності, що характеризує природу компонентів (сили Ван-дер-Ваальса), або константа Генрі;

p_i – парціальний тиск.

У табл. 5.1 приведені константи Генрі деяких газів для води.

Таблиця 5.1 – Константи Генрі для води при 298 °К.

газ	H ₂	He	Ar	N ₂	O ₂	CO ₂
K_H	1131	2649	662	1610	773	29,3

З закону Генрі виходить, що K_H визначається вибором одиниць тиску і концентрації.

5.4.1.2 ЗАКОН РАУЛЯ

Якщо пружність пари розчиненої речовини (B) дуже мала

$$p_B \ll p_A,$$

то його парціальним тиском можна знехтувати (*нелеткий компонент*), і тоді пружність пари над розчином залежатиме тільки від парціального тиску розчинника (A):

$$p_A = p_A^0 \cdot N(B)$$

Це перший (*тонометричний*) закон Рауля –

парціальний тиск (p_A) над розчином прямо пропорційний мольній частці розчиненої речовини – $N(B)$.

Після підстановки

$$N(A) = 1 - N(B)$$

і нескладних перетворень

$$p_A = p_A^0 - p_A^0 \cdot N(B)$$

отримаємо

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{\Delta p}{p_A^0} = N(B).$$

відносне пониження пружності пари над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

Це закон Рауля для нелеткого розчиненого компоненту. З цього закону можна вивести два слідства, які часто формулюють як другий і третій закони Рауля.

На рис. 5.1 наведено залежності парціальних тисків $p(T)$ чистого розчинника і двох його розчинів $p'(T)$ і $p''(T)$.

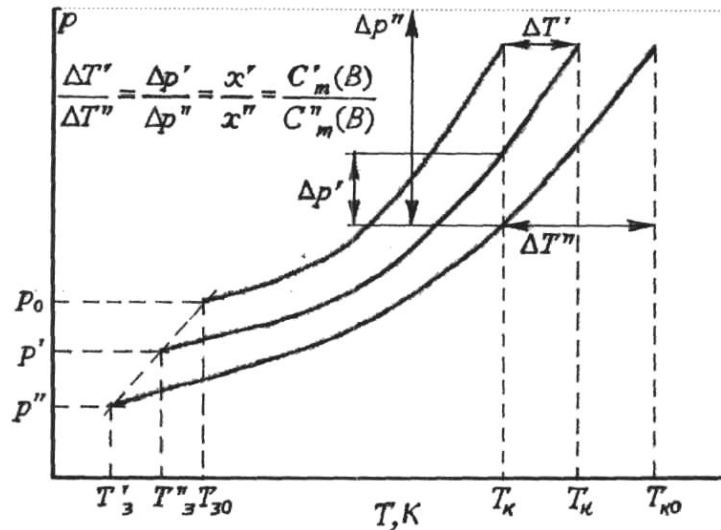


Рис. 5.1 – Залежність підвищення температури кипіння ΔT_k і пониження температури замерзання ΔT_z розчину від концентрації розчиненої речовини

Виразимо мольну частку x^i через молярну концентрацію C_m^i . Для двокомпонентного розчину

$$x(B) = 1 - x(A)$$

При $C_m(B) \ll 1$ отримаємо

$$x(B) = \frac{C_m(B)}{C_m(B) + C_m(A)} \approx \frac{C_m(B)}{C_m(A)}.$$

З подібності трикутників (див. рис. 5.1) виходить

$$\frac{C_m'(B)}{C_m''(B)} = \frac{x'}{x''} = \frac{\Delta p'}{\Delta p''} = \frac{\Delta T'}{\Delta T''}.$$

За визначенням, при

$$C_m''(B) = 1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$$

підвищення температури $\Delta T'$ рівне $K_{\text{еб}}$ – ебуліоскопічній константі

для даного розчинника. Тоді підвищення температури кипіння для даного розчину буде пропорційне його моляльній (незалежній від температури) концентрації:

$$\Delta T_K = K_{еб} C_m(B)$$

Провівши аналогічне дослідження, що стосується пониження температури замерзання розчину, отримаємо

$$\Delta T_3 = K_{кр} C_m(B),$$

де $K_{кр}$ – криоскопічна константа.

Другий (криоскопічний) і третій (ебуліоскопічний) закони Рауля можна представити наступним об'єднаним формулюванням:

зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчину прямо пропорційне моляльній концентрації розчину:

$$\Delta T = K \cdot C_m(B),$$

де K – відповідно, $K_{кр}$ і $K_{еб}$, які є екстраполяційними величинами від малих концентрацій розчиненої речовини, де виконується цей закон, на $C_m(B) = 1$, де цей закон вже не діє (рис. 5.2).

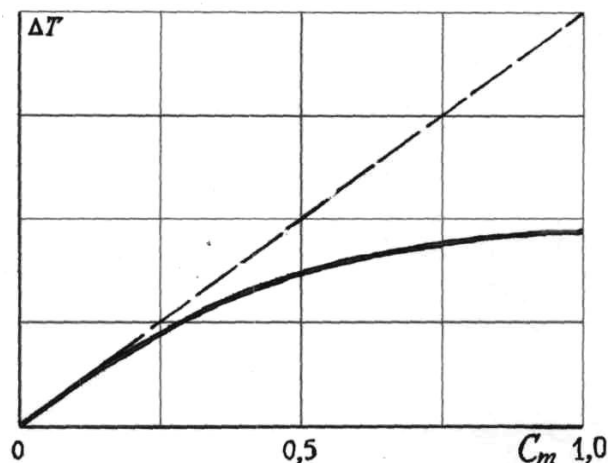


Рис. 5.2 – Ілюстрація справедливості другого і третього законів Рауля для розбавлених розчинів і екстраполяційної природи $K_{еб}$ і $K_{кр}$

Для кожного окремого розчинника є своя криоскопічна і ебуліоскопічна константи. У табл. 5.2 наведено $K_{еб}$ і $K_{кр}$ для води і бензолу.

Таблица 5.2 – КРИОСКОПІЧНІ І ЕБУЛІОСКОПІЧНІ КОНСТАНТИ

Розчинник	$K_{кр}$	$K_{еб}$
вода	1,86	0,52
бензол	5,07	2,60

Розглянуті закони Рауля, дозволяють досить легко проводити експериментальне визначення молекулярної маси деяких

молекулярних сполук, нездатних до дисоціації в даному розчиннику. Дійсно, молярна концентрація розчиненої речовини може бути представлена у вигляді співвідношення

$$C_m = \frac{g(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot g(A)},$$

де $g(A)$ – маса розчинника, $g(B)$ – маса розчиненої речовини, $M(B)$ – його мольна маса.

Тоді, відповідно, наприклад, кріоскопічному закону Рауля

$$\Delta T_{\text{замерзання}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m,$$

отримаємо мольну масу розчиненої речовини:

$$M(B) = \frac{K_{\text{кр}} \cdot g(B) \cdot 1000}{g(A) \cdot \Delta T_3}$$

Таким чином, експериментально визначивши ΔT_3 розчину з відомою концентрацією, можна легко обчислити молекулярну масу розчиненої речовини.

5.4.1.3 ОСМОС

Уявимо, що посудина з двома горлами для заливки розчинів розділена напівпроникною (проникною лише для молекул розчинника) мембраною (рис. 5.3). У кожену половину посудини залемо розчини, які відрізняються тільки концентрацією.

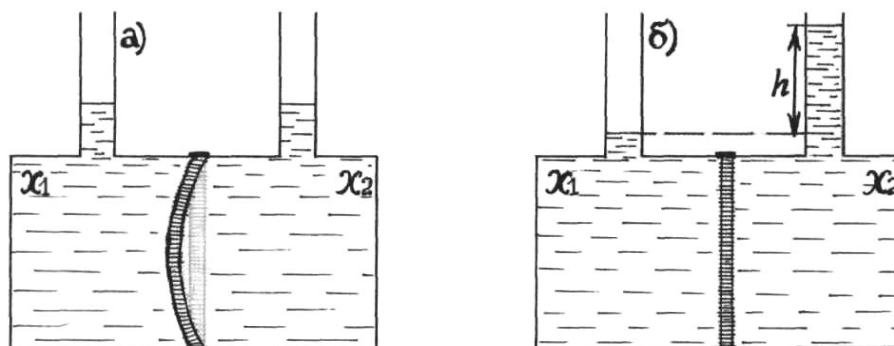


Рис. 5.3 – Схема різниці осмотичного тиску при $x_1 < x_2$ при еластичній (а) і жорсткій (б) мембранах

Оскільки мольні частки розчинника по обидві сторони мембрани не збігаються, то прагнення системи до вирівнювання концентрації (спрямована дифузії) призведе до переходу частини розчинника на ту половину посудини, де концентрація розчиненої речовини більша. Збільшення кількості розчинника еквівалентне зростанню тиску, і якщо мембрана здатна до деформації, вона зігнеться у бік з меншою концентрацією розчиненої речовини (рис. 5.3а).

Явище, пов'язане зі здатністю проходити крізь мембрану, зокрема, тільки молекул розчинника, називається осмосом, а зміна

тиску, що викликається ним, по обидві сторони мембрани – *осмотичним тиском*.

Якщо мембрана жорстка, то на половині з більшою концентрацією кількість розчинника зростатиме до тих пір, поки гідростатичний тиск h (рис. 5.3б) не стане рівним осмотичному тиску і не припинить осмос.

Явище осмосу надзвичайне різноманітно і багато в чому визначається природою мембрани і компонентів розчину.

Осмотичний тиск $\pi_{осм}$ – внутрішній тиск розчиненої речовини, чисельно рівний тому зовнішньому тиску, який потрібно прикласти, щоб припинити осмос.

Величина осмотичного тиску залежить від температури і концентрації. Цю залежність Вант-Гофф уподібнив поведінці ідеального газу, застосувавши до системи відоме рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = nRT$$

За Вант-Гоффом осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тому газовому тиску, який мала би розчинена речовина, будучи переведена в газоподібне становище у тому ж об'ємі і при тій же температурі. Оскільки об'єм (*розбавлення*) обернено пропорційний мольній концентрації, то закон Вант-Гоффа можна записати у вигляді

$$p = \pi_{осм} = \frac{m}{M \cdot V} \cdot RT = C \cdot RT$$

Оскільки об'єм одного моль газоподібної речовини за нормальних умов дорівнює 22,4 літра, то осмотичний тиск розчину, що містить 1 моль розчиненої речовини, рівний 22,4 атм.

Вимір осмотичного тиску розчину використовується для визначення молекулярних мас навіть розбавлених розчинів, що дозволяє оцінювати молекулярні маси розчинних високомолекулярних сполук, зокрема, біополімерів. Замінивши C у формулі Вант-Гоффа на $C(B)$ для конкретного випадка, тобто співвідношенням:

$$\frac{m(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot V}$$

отримаємо рівняння, що дозволяє обчислювати молекулярні маси розчинених речовин:

$$M(B) = \frac{m(B) \cdot RT \cdot 1000}{\pi_{осм} \cdot V}$$

$m(B)$ – маса розчиненої речовини, V – об'єм розчину.

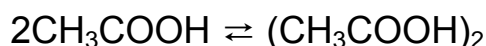
Якщо розчини характеризуються однаковим осмотичним тиском, то за Вант-Гоффом їх називають *ізотонічними*. Незалежно

від природи розчиненої речовини, ізотонічність є наслідком однакового числа частинок в розчині.

Оскільки при розчиненні реальне число частинок може відрізнятися від числа розчинених молекул, Вант-Гофф ввів поняття *ізотонічного коефіцієнта i* . За визначенням це відношення числа всіх частинок до розчинених молекул:

$$i = \frac{\text{число всіх частинок в розчині}}{\text{число молекул в розчині}}$$

У бензоловому розчині оцтової кислоти $i < 1$, бо в цьому розчині число частинок менше числа молекул, внаслідок реакції асоціації, що проходить у відповідність за рівнянням



Якщо ж в розчині переважає не асоціативний, а дисоціативний або іонізаційний механізми взаємодії, то $i > 1$. Так, у водному розчині оцтова кислота дисоціює



i число частинок стає більше числа молекул.

Лекція 16

5.5 РОЗЧИНИ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розчинення деяких речовин супроводжується вивільненням або утворенням іонів. При цьому можливі *дисоціативний* і *іонізаційний* механізми розчинення.

Дисоціативний механізм превалює при руйнуванні іонної кристалічної ґратки під впливом сольватуючого розчинника. Так, іони, складові кристалічної ґратки NaCl, набувають здатності проводити електричний струм в будь-якому з двох випадків руйнування кристалічної ґратки – під впливом теплової енергії (*розплав*) або під впливом сольватуючого розчинника (*розчинення*). Тут в розчин переходять готові іони, оточені молекулами розчинника. Процес взаємодії іонів кристалічної ґратки з молекулами розчинника називається *сольватацією*.

Іонізаційний механізм полягає в тому, що в молекулах газоподібних, твердих і рідких речовин під впливом полярних молекул розчинника збільшується частка іонности настільки, що в розчин можуть переходити сольватовані іони.

5.5.1 ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Дисоціація електроліту (розпад на іони) протікає за участю полярних молекул розчинника. На рис. 5.4. представлено процес розпаду на іони кристала хлористого натрію. Полярні молекули води притягуються своїми негативними полюсами до іонів натрію, а

позитивними полюсами – до іонів хлора. Безперервний тепловий рух молекул води призводить до відриву іонів натрію і хлора від поверхні кристала.

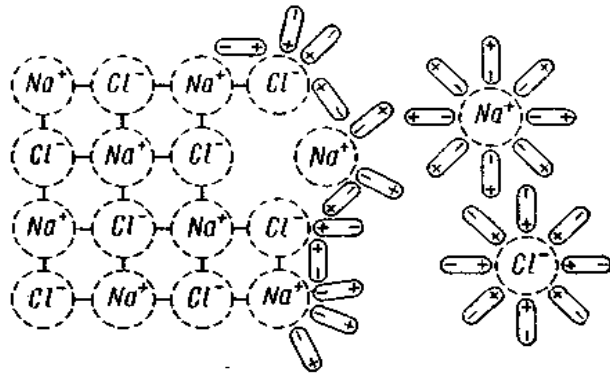


Рис. 5.4 – Схема процесу розпаду кристала NaCl на іони

Ослаблення зв'язків між іонами в кристалічній ґратці за рахунок взаємодії їх з диполями розчинника добре узгоджується із законом Кулона:

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot l^2}$$

де F – сила взаємодії між іонами; e_1 і e_2 – заряди іонів; l – відстань між центрами іонів в кристалічній ґратці; ε – діелектрична проникність середовища.

Величина ε показує, в скільки разів сила взаємодії між двома зарядами в даному середовищі (розчиннику) менше, ніж в порожнечі (вакуумі). Чим більше полярність молекул розчинника, тим більше його діелектрична проникність, тим більше його здатність ослабляти при сольватації іонні зв'язки в кристалічній ґратці. Діелектрична проникність води дорівнює 81. Це означає, що у воді сили притягання між іонами в 81 раз менш, ніж у вакуумі. Окрім води, великою діелектричною проникністю володіють ціанистогідрогенова кислота ($\varepsilon = 95$) і мурашина кислота ($\varepsilon = 62$). У розчинниках, що мають незначну величину діелектричної проникності, наприклад в сірководні CS_2 ($\varepsilon = 2,6$), бензолі C_6H_6 ($\varepsilon = 2,3$), електроліти не розпадаються на іони.

Як видно на рис. 5.5, іони, які перейшли в розчин, пов'язані з молекулами води, вони (іони) *гідратовані*. Іони, які після розчинення придбали гідратну (у спільному випадку *сольватну*) «сорочку», істотно відрізняються від іонів в кристалі електроліту. Наприклад, безводний сульфуроокислий купрум CuSO_4 , що складається з іонів Cu^{2+} і SO_4^{2-} , має білий колір. При розчиненні у воді іони Cu^{2+} приєднують по чотири молекули води, в результаті утворюються гідратовані іони, що мають блакитне забарвлення.

Розпаду на іони піддаються передусім молекули з ковалентним

полярним зв'язком. На рис. 5.5 показана дисоціація молекули HCl.

Під впливом диполів води спільна пара електронів переходить до атома хлора, в результаті полярний зв'язок перетворюється на іонний і молекула HCl розпадається на два гідратовані іони:

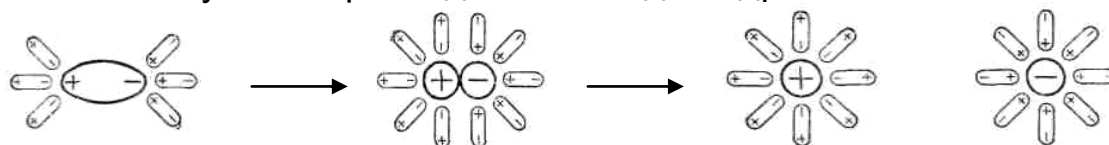
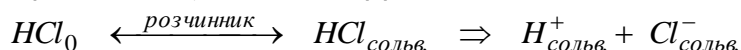


Рис. 5.5 – Схема дисоціації полярної молекули HCl на іони

Залежно від природи розчинника електроліт може бути повністю дисоційований, або поводитиметься як слабкий електроліт:



У воді рівновага зміщена вправо і розчинений хлористий водень дисоційований повністю. У бензолі розчинена HCl поводить як слабкий електроліт – молекули дисоційовані частково.

5.5.2 СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Важливою характеристикою електролітів служить ступінь дисоціації α :

$$\alpha = \frac{\text{число диссоційованих молекул}}{\text{загальне число молекул}} \cdot 100\%$$

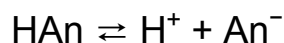
За величиною ступеня дисоціації електроліти діляться на *слабкі* і *сильні*.

Для сильних електролітів, до яких відносяться деякі мінеральні кислоти і луги, більшість солей $\alpha > 30\%$. До слабких відносять деякі мінеральні кислоти (HNO₂, HCN, H₂SO₃), більшість основ, практично всі органічні кислоти.

5.5.3 КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ

Найважливішою характеристикою слабого електроліту служить *константа дисоціації*.

Розглянемо рівноважну реакцію дисоціації слабого електроліту HAn:



Константа рівноваги K_p цієї реакції і є K_d – константа дисоціації:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]}$$

Якщо виразити рівноважні концентрації через концентрацію слабого електроліту C і його ступінь дисоціації α , то отримаємо

$$K_d = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Це співвідношення називають *законом розбавлення Оствальда*. Для дуже слабких електролітів при $\alpha \ll 1$ це рівняння спрощується:

$$K_D = C \cdot \alpha^2$$

Тоді

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}$$

Це дозволяє припустити, що при безграничному розбавленні ступінь дисоціації α прагне до одиниці.

Розглянемо дисоціацію N моль електроліту, дисоціюючого на n іонів. Тоді математичний вираз для ізотонічного коефіцієнта можна записати у вигляді

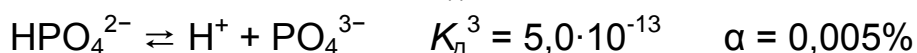
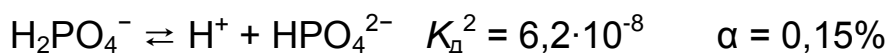
$$i = \frac{(1 - \alpha) \cdot N + \alpha \cdot n \cdot N}{N}$$

Вирішуючи його відносно α , отримаємо

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

Визначивши експериментально ізотонічний коефіцієнт, можна знайти ступінь дисоціації α в умовах експерименту.

Кислоти і основи дисоціюють ступінчасто. Кожен ступінь дисоціації характеризується своєю константою. Так, триосновна ортофосфорна кислота H_3PO_4 дисоціює таким чином:



5.5.4 ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ

Важливе значення має дисоціація води, оскільки, будучи слабким електролітом і звичайним розчинником, вона бере участь в кислотно-основній рівновазі розчинених в ній електролітів.

Вода дисоціює на іони:



її константа при 298 °К дорівнює

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

При настільки малій константі дисоціації концентрація води залишається практично незмінною і дорівнює:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль/л.}$$

Звідси добуток постійних величин

$$K_d \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = const.$$

Чисельна величина добутку іонів, на які дисоціює вода, називається *іонним добутком води* K_B , дорівнює:

$$K_B = [H^+] \cdot [OH^-] = K_d \cdot [H_2O] = \frac{1000 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16}}{18} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Таким чином, в межах 15-25 С іонний добуток води $K_B = 10^{-14}$.

Рівність $[H^+]$ і $[OH^-]$ відповідає нейтральному середовищу

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7};$$

5.5.5 ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК – pH

Для визначення кислотно-основних властивостей розчину користуються водневим показником pH. За визначенням, це негативний десятковий логарифм концентрації гідрогених іонів: $pH = -\lg [H^+]$. Очевидно,

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

дає

$$pH + pOH = 14.$$

Тоді

$pH < 7$ указує на кисле середовище,

$pH > 7$ відповідає лужному середовищу,

$pH = 7$ – нейтральне середовище.

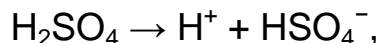
Легко переконатися в тому, що взагалі pH розчинів може мінятися від невеликих негативних значень до величин, що трохи перевищують 14. Так, наприклад, pH розчину NaOH з концентрацією 2 моль/л дорівнює 14,3 (цей та інші приклади наведені в табл. 5.3.).

Таблиця 5.3.

аккумуляторна кислота	шлунковий сік	лимонний сік	харчовий оцет	апельсиновий сік	розчин H_3BO_3	зерно	молоко	дистильована вода	сироватка крові, вода	морська вода	розчин $NaHCO_3$	розчин бури $Na_2B_4O_7$	розчин $Mg(OH)_2$	розчин NH_3	вибілюючі засоби	побутовий щелок K_2CO_3	розчин NaOH (2 моль/л)
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14			

5.6 РОЗЧИНИ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Принципова відзнака сильних електролітів від слабких полягає в тому, що рівновага дисоціації сильних електролітів повністю зміщена праворуч:



а тому константа рівноваги (дисоціації) виявляється величиною невизначеною. Проте, експериментально визначені величини електропровідності, пониження температури замерзання і підвищення температури кипіння у розчинах сильних електролітів відрізняються від тих, які мають бути при повній дисоціації всіх молекул на іони.

Розглянемо як сучасна теорія сильних електролітів тлумачить цю невідповідність з тими уявленнями, якими оперує теорія дисоціації електролітів (див. попередній підрозділ 5.5.).

5.6.1 ТЕОРІЇ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Дебай і Хюккель, запропонували модель, що лягла в основу теорії сильних електролітів, яка постулює:

електроліт повністю дисоціює, але в порівняно розбавлених розчинах ($C = 0,01$ моль·л⁻¹).

Кожен іон оточений оболонкою з іонів протилежного знаку. У свою чергу, кожен з цих іонів *сольватований*. Це оточення називається *іонною атмосферою* (або, як вище зазначалось, «*сольватною сорочкою*»).

Очевидно, що при електростатичній взаємодії іонів протилежних знаків необхідно враховувати вплив іонної атмосфери. При русі катіона в електростатичному полі іонна атмосфера деформується; вона згущується перед ним і розріджується позаду нього. Ця асиметрія іонної атмосфери надає тим більше гальмівну дію руху катіона, чим вище концентрація електролітів і чим більше заряд іонів.

Таким чином, зниження електропровідності при збільшенні концентрації сильного електроліту обумовлене електростатичною взаємодією іонів. У таких системах саме поняття концентрації стає неоднозначним і повинно замінюватися на *активність*.

Для бінарного одно-однозарядного електроліту



активності катіона (a_+) і аніона (a_-) відповідно дорівнюють:

$$a_+ = \gamma_+ \cdot C_+; \quad a_- = \gamma_- \cdot C_-$$

де C_+ і C_- – аналітичні концентрації відповідно катіона і аніона, γ_+ і γ_- – їх *коефіцієнти активності*.

Визначити активності кожного іона окремо неможливо, тому

для одно-однорядних електролітів (наприклад, HCl) користуються середніми геометричними значеннями активностей і коефіцієнтів активності:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{+} \cdot a_{-}} ;$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}}$$

Коефіцієнт активності по Дебаю-Хюккелю залежить принаймні від температури, діелектричної проникності розчинника (ϵ) і *іонної сили* (I); остання служить мірою інтенсивності електричного поля, що створюється іонами в розчині.

Для даного електроліту іонна сила виражається рівнянням Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma = -0,51 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}$$

Іонна сила у свою чергу дорівнює:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot z_i^2,$$

де C – аналітична концентрація, z – заряд катіона або аніона.

Для одно-однорядного електроліту іонна сила збігається з концентрацією. Таким чином, розчини NaCl і Na₂SO₄ при однакових концентраціях мають різні іонні сили. Співставлення властивостей розчинів сильних електролітів можна проводити тільки тоді, коли іонні сили однакові; навіть невеликі домішки різко змінюють властивості електроліту.

Лекція 17

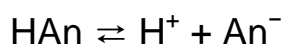
5.7 КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

Будь-яка речовина в певних умовах може проявляти властивості кислоти і основи по відношенню до будь-якої речовини, включаючи і розчинник.

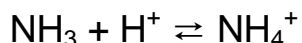
З часів Арреніуса, за визначенням якого *кислота* у водних розчинах дисоціює на *іони гідрогену* і *аніони*, а *основа* – на *гідроксид-іони* і *катіони*, коло речовин, що беруть участь в реакціях кислотно-основної рівноваги, значно розширилося. В наш час загальноприйнятими вважаються протонна теорія Бренстеда-Лоурі і електронна теорія Льюїса.

5.7.1 ТЕОРІЯ БРЕНСТЕДА – ЛОУРІ

Протонна теорія – застосовується лише до протонмістких або протонприєднуючих речовин. Згідно цієї теорії кислотою називається речовина, здатна бути *донором* протонів, а основою – речовина, яка може приєднати (*акцептувати*) протон:



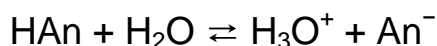
За визначенням, HAn – кислота, An⁻ – основа, яка зв'язана з цією кислотою. Будь-якій кислоті відповідає зв'язана з нею основа.



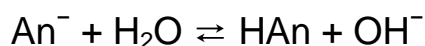
Будь-яку кислотно-основну рівновагу включає взаємодія двох пар зв'язаних кислот і основ.

У певних умовах багато речовин можуть поводитися як кислота або як основа. Ці два поняття нероздільні, а тому правильніше говорити про кислотно-основні властивості даної речовини.

Відповідно до закону діючих мас константи рівноваги реакцій протоліза супряжених кислот і основ у воді зв'язані між собою простим співвідношенням:



$$K_{\text{к-ти}} = \frac{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad \text{при } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad K_{\text{к-ти}} = \frac{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HAn}}}$$



$$K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad \text{при } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-}}$$

Перемноживши константи супряжених кислот і основ, отримаємо:

$$K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{An}^-}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

Замінивши активності

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad \text{і} \quad a_{\text{OH}^-}$$

на рівноважні концентрації, отримаємо:

$$K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{в}}$$

Добутки констант дисоціації супряжених кислот і основ у водних розчинах дорівнюють іонному добутку води. По відомих $K_{\text{к-ти}}$ ($K_{\text{осн}}$) можна легко знайти значення зв'язаних $K_{\text{в}}$.

5.7.2 ТЕОРІЯ ЛЬЮІСА

Електронна теорія Льюїса допускає, що участь протона в кислотно-основній рівновазі необов'язкова, тому її називають *апротонною*. Згідно апротонної (електронної) теорії, кислотою називається речовина, здатна приєднувати електронну пару, а основою – речовина, яка здатна віддавати електронну пару.

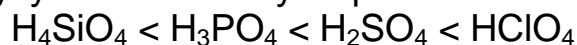
При взаємодії донора електронної пари: NF₃ (кислота) і акцептора електронної пари BF₃ (основа) утворюється стійкіше електронне оточення (*октет*) за рахунок донорно-акцепторного (*двоелектронного двоцентрового*) зв'язку.

Ні кислота, ні основа протонів не містять.

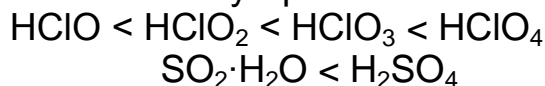
Ця концепція розширює кордони речовин, що проявляють

кислотно-основні властивості, включаючи *протонвіддаючі* і *протонприєднуючі системи*.

Сила кисневмісної кислоти зростає із збільшенням заряду і із зменшенням радіусу іона кислотоутворюючого елемента:



Для одного і того ж елемента константа дисоціації різних кислот зростає з мірою збільшення ступеня окислення кислотоутворюючого елемента приблизно на п'ять порядків кожного разу:



В межах однієї групи елементів сила кислоти зменшується у міру збільшення радіусу кислотоутворюючого елемента:



Для багатоосновних кислот здатність до депротонізації зменшується у міру збільшення негативного заряду аніона:

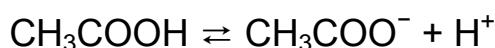


При цьому константа дисоціації кожного наступного ступеню зменшується приблизно на п'ять порядків:

$$K_1 : K_2 : K_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$$

5.7.3 БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

На стан динамічної рівноваги, в якій знаходиться розчин слабого електроліту, сильно впливає присутність однойменного іона. Так, дисоціація оцтової кислоти протікає за схемою



і для цієї реакції:

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

Додавання до розчину оцтової кислоти її солі



різко збільшує концентрацію іонів CH_3COO^- і зміщує рівновагу у бік утворення недисоційованих молекул кислоти. Її дисоціація тепер нікчемно мала, і концентрація недисоційованих молекул майже дорівнює концентрації кислоти, тоді при

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{кислота}], \text{ і } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{сіль}]$$

концентрація H^+ дорівнює

$$[\text{H}^+] = K_{к-ти} \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]},$$

або

$$pH = pK \cdot \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}.$$

Отже, концентрація іонів H^+ цього розчину визначатиметься співвідношенням концентрацій кислоти і солі, взятих для його приготування.

Міркуючи аналогічним чином, можна вивести рівняння для розчину слабкої основи і його солі (NH_4OH і NH_4Cl):

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \cdot \frac{[\text{основа}]}{[\text{сіль}]}$$

або

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{осн}}} \cdot \frac{[\text{сіль}]}{[\text{основа}]}$$

З попередніх рівнянь видно, що концентрація іонів гідрогену при розбавленні зберігається, бо відношення

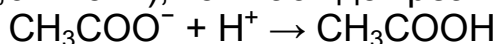
$$[\text{кислота}] : [\text{сіль}], \quad [\text{сіль}] : [\text{основа}]$$

залишаються постійними. Додавання до такої суміші кислоти або лугу приводить до зв'язування надлишкових іонів H^+ аніонами, а OH^- – катіонами. Це зміщує рівновагу дисоціації слабого електроліту, внаслідок чого концентрація H^+ практично не міняється. Розчини, що містять суміш слабого електроліту і його солі, і зберігають характерні для нього значення рН при розбавленні, додаванні сильних кислот або лугів, називаються *буферними*.

Якщо до одного літра ацетатного буфера, що містить по 0,1 моль оцтової кислоти ($K = 1,86 \cdot 10^{-5}$) і її солі, що має

$$[\text{H}^+] = 1,86 \cdot 10^{-5}, \quad \text{pH} = 4,73$$

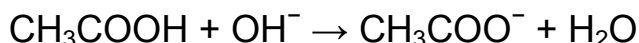
додати 10 мл HCl (0,01 моль), то внаслідок реакції



концентрація кислоти збільшиться, а солі зменшиться на 0,01 моль; тоді

$$[\text{H}^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01}; \quad \text{pH} = 4,64.$$

Додавання такої ж кількості лугу приведе до збільшення $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$:



Тоді

$$[\text{H}^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01}; \quad \text{pH} = 4,82.$$

Отже, і в першому і в другому випадках рН буферного розчину зміниться на 0,09. Легко підрахувати, що додавання до 1 л води 0,01 моль HCl або NaOH змінить рН на 5 одиниць. Дійсно, якщо у воді рН дорівнює 7, то концентрація $[\text{H}^+]$ в розчині HCl з $C_{\text{HCl}} = 0,01$ моль·л⁻¹, тобто рН = 2; у NaOH з $C_{\text{HCl}} = 0,01$ моль·л⁻¹ рОН = 2 (рН = 12).

Проте буферні розчини зберігають стійкість рН тільки до збільшення певної кількості сильної кислоти або лугу, тобто буферні розчини володіють певною «ємкістю».

Буферна ємкість визначається кількістю еквівалентів сильної кислоти або основи, які необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю. Очевидно, чим більш концентрований буферний розчин, тим більше його буферна ємкість.

5.8 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

У водних розчинах солі повністю дисоціюють на катіони і аніони. Окрім них в розчині є іони H^+ і OH^- , що утворюються унаслідок дисоціації молекул води. Якщо ці іони при взаємодії з іонами солі утворюють погано дисоціюючі сполуки, то йде гідроліз солі – розкладання солі водою з утворенням слабого електроліту.

Можливість і характер протікання гідролізу визначається природою солі:

1. $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + HCl$
 $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$
2. $NaCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + NaOH$
 $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$
3. $NH_4CN + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + HCN$
 $NH_4^+ + CN^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + HCN$

У першому випадку гідроліз йде за катіоном і $pH < 7$, в другому за аніоном – $pH > 7$, а в третьому – за аніоном і катіоном, і величина pH в цьому випадку залежить від відносної сили кислоти і основи, що утворюються.

Солі, утворені сильними основами і сильними кислотами, гідролізу не піддаються.

Константа рівноваги для першого випадку

$$K = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+] \cdot [H_2O]}$$

Оскільки $[H_2O] = const$, то $K \cdot [H_2O] = K_2$ – константа гідролізу. Тоді –

$$K \cdot [H_2O] = K_2 = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]}$$

Помноживши чисельник і знаменник на $[OH^-]$, отримаємо

$$K_2 = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]} = \frac{K_B}{K_{осн}}$$

Аналогічно для гідролізу за аніоном –

$$K_2 = \frac{K_B}{K_{к-ми}}$$

Для гідролізу за катіоном і аніоном одночасно, маємо:

$$K_2 = \frac{K_B}{K_2 \cdot K_{к-ми}}$$

Зв'язок константи гідролізу зі ступенем гідролізу виводиться подібно до закону розбавлення Оствальда і записується так:

$$K_2 = \frac{C \cdot \alpha_2^2}{1 - \alpha_2}$$

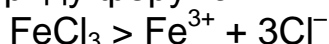
де C – концентрація солі в моль/л.

Для малих значень α_2

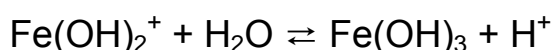
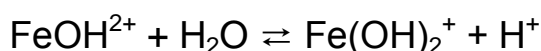
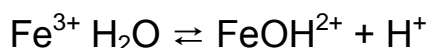
$$K_2 = C \cdot \alpha_2^2 \quad \text{і} \quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{K_2}{C}}$$

Для багатозарядних катіонів і аніонів гідроліз протікає ступінчасто, причому в основному за 1-ою ступеню.

Наприклад, для хлориду ферума



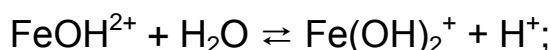
маємо:



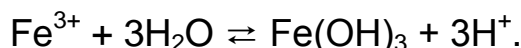
Поширеною помилкою при складанні рівнянь гідролізу є використання відразу більш за одну молекулу води.

Порівняйте:

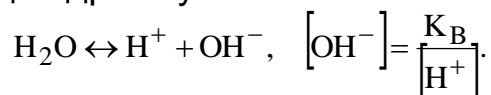
правильно:



неправильно:



Гідроліз хлориду ферума йде переважно за першою ступеню із-за накопичення іонів H^+ і недовліку гідроксильних іонів, необхідних для протікання реакції гідролізу:



нікчемно мала. В результаті гідролізу багатозарядних катіонів утворюються основні солі Fe(OH)Cl_2 , $\text{Fe(OH)}_2\text{Cl}$, а гідроліз багатозарядних аніонів призводить до утворення кислих солей (NaHCO_3 , NaH_2PO_4).

Явище гідролізу слід враховувати при приготуванні розчинів. Для запобігання гідролізу розчини солей, що піддаються гідролізу за катіоном, необхідно підкисляти.

5.9 ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

До рівноважних систем слід віднести також і систему важкорозчинних електролітів – його насичений розчин. В цьому випадку ми маємо справу з динамічною гетерогенною рівновагою



наприклад,



У цьому розчині концентрація іонів дуже мала і внаслідок цього взаємодія їх один з одним практично відсутня.

Константу рівноваги для гетерогенної системи можна записати так:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_K]},$$

концентрацію твердої фази AgCl_k можна вважати за постійну, тоді

$$K \cdot [\text{AgCl}_K] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ДР}_{\text{AgCl}} = \text{const}$$

З іншого боку

$$\Delta G_{\text{AgCl}} = \Delta G_{\text{Ag}^+} + \Delta G_{\text{Cl}^-} = \left[\Delta G_{\text{Ag}^+}^\circ \cdot R \cdot T \cdot \ln C_{\text{Ag}^+} \right] + \left[\Delta G_{\text{Cl}^-}^\circ \cdot R \cdot T \cdot \ln C_{\text{Cl}^-} \right]$$

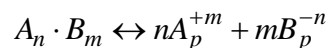
Оскільки

$$\Delta G_{\text{Ag}^+}^\circ, \Delta G_{\text{Cl}^-}^\circ \text{ і } \Delta G_{\text{AgCl}_k}^\circ$$

– постійні величини, то

$$C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = \text{ДР}_{\text{AgCl}} = \text{const}.$$

У загальному вигляді для рівняння



$$\text{ДР} = [A^{+m}]^n \cdot [B^{-n}]^m.$$

У насиченому розчині важкорозчинного сильного електроліту добуток концентрації його іонів в ступенях стехіометричних коефіцієнтів при даній температурі є величина постійна, звана *добутком розчинності (ДР)*. Добуток розчинності характеризує *розчинність важкорозчинного електроліту* при даній температурі.

З двох однотипних солей, наприклад, CaSO_4 з $\text{ДР} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ і BaSO_4 з $\text{ДР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, більшою розчинністю володіє та сіль, у якій *ДР* більше.

Концентрація кожного іона в насиченому розчині електроліту може бути змінена, але при цьому змінюється і концентрація іншого іона так, що добуток концентрацій зберігає колишню величину. Тому, якщо в насичений розчин електроліту ввести деяку кількість одного з іонів, що входить до складу електроліту, то концентрація іншого іона повинна зменшитися і частина розчиненого електроліту випаде в осад, тобто розчинність електроліту знижується від введення в розчин однойменних іонів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Якщо відома масова частка розчиненої речовини, яка буде його молярність?
2. Якщо відома масова частка розчиненої речовини і густина цього розчину, як визначити його молярну концентрацію.
3. Перерахуйте концентрації, що не міняють свою величину при зміні температури.
4. При взаємодії 10 мл NaCl з 5 мл розчину AgNO_3 з $C = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в осад випав весь AgNO_3 . Знайти мольну концентрацію NaCl.
5. Які розчини називають *ідеальними*?
6. Сформулюйте закони ідеальних розчинів (Рауля і Вант-гоффа).
7. У чому полягає явище осмосу? Наведіть приклади, де осмос і осмотичний тиск виявляється найяскравіше.
8. Яка з речовин: неелектроліт глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) і два електроліти NaCl і BaCl_2 при еквімолекулярній концентрації здатна до найбільшого пониження температури замерзання водного розчину?
9. Дайте визначення електролітам і неелектролітам.
10. Чим активність відрізняється від концентрації. Від яких факторів залежить коефіцієнт активності електролітів?
11. Що таке іонна сила розчину електроліту?
12. Чи однакові іонні сили еквімолекулярних розчинів NaCl і CaCl_2 ?
13. Які з перерахованих сполук здатні гідролізуватися у водному розчині: NaOH, HCl, NaCl, NaHCO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$? Напишіть реакції гідролізу в молекулярній і скороченій іонній формах.
14. До яких сполук застосовне поняття *добуток розчинності*?

ТЕМА VI ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Електрохімія – розділ *фізичної хімії*, в якому вивчаються властивості розчинів електролітів, іонні рівноваги, електродні процеси; закономірності взаємних перетворень хімічної і електричної форм енергії та хімічні процеси, що супроводжуються появою електричного струму (гальванічні елементи), або викликані електричним струмом (електроліз).

Електрохімічні дослідження здобули розвиток після винаходу італійським ученим Вольта (1799 р.) *електричної батареї*, що назвали «*стовп вольта*». Електрохімічні процеси мають велике практичне значення. Так, теоретичні закони електрохімії лежать в основі методів отримання хлору, лугів, ряду кольорових і рідкісних металів, вони реалізуються в процесах гальванотехніки, при роботі хімічних джерел струму. У науці і техніці широко використовуються електрохімічні методи контролю і аналізу об'єктів навколишнього середовища: потенціометрія, кондуктометрія, полярографія, кулонометрія; а також ефективні способи очищення промислових стічних вод і газів: електрофлотація, електрофільтрація та ін.

Речовини, які проводять електричний струм, поділяють на *провідники першого і другого роду*.

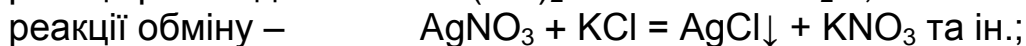
Всі метали і сплави металів відносяться до *провідників першого роду*. Проходження по них електричного струму не пов'язано з перенесенням речовини. У цих матеріалах електрони слабо пов'язані з ядром атома і утворюють так званий «електронний газ», причому електрони не врегульовано переміщуються від одних атомів (іонів) до інших. При накладенні електричного поля починається впорядкований рух електронів, що є основою металеві провідності. У *провідниках другого роду* електричний струм переноситься *іонами*. Проходження крізь них електрики супроводжується зміною стану іонів і переносом речовини. Зрозуміло, що це може відбуватися в середовищах, які мають певну рухливість, тобто в розчинах або розплавах. До провідників другого роду відносяться *електроліти* – водяні розчини солей, кислот, лугів, розплавлені солі. Кристали іонної сполуки (наприклад, повареної солі) не володіють електропровідністю.

У основі будь-якого електрохімічного процесу лежить *окисно-відновна реакція* (ОВР), тому приступаючи до вивчення даного розділу, детально зупинимося на цьому важливому типі хімічних реакцій.

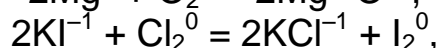
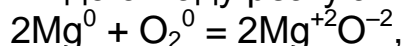
6.1 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Існує два типи хімічних реакцій:

1. реакції, в яких не змінюється ступінь окиснення елементів, наприклад:



2. реакції, в яких відбувається зміна ступенів окиснення атомів елементів, що входять до складу реагуючих сполук, наприклад:



Останні реакції мають назву – *окисно-відновні реакції* (ОВР).

6.1.1 СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в молекулі, обчислений в припущенні, що молекула складається з іонів і в цілому електронейтральна.

Найбільш електронегативні елементи в сполуці мають *негативні* ступені окиснення, а атоми елементів з меншою електронегативністю – *позитивні*.

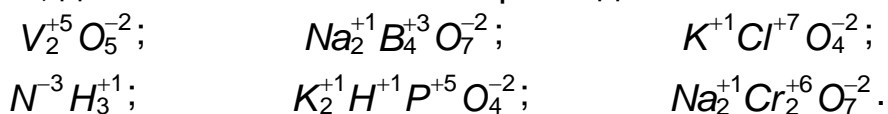
Ступінь окиснення – формальне поняття. У ряді випадків ступінь окиснення не збігається з валентністю. Наприклад: N_2H_4 (гідразин) – ступінь окиснення азоту – **-2**; валентність азоту – **3** (III).

6.1.2 РОЗРАХУНОК СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ

Для підрахунку ступеня окиснення елемента в сполуці слід враховувати наступні положення:

1. Ступені окиснення атомів в простих речовинах дорівнюють нулю (Na^0 ; H_2^0);
2. Алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів, що входять до складу молекули, завжди дорівнює нулю, а в складному іоні ця сума дорівнює заряду іона;
3. Постійний ступінь окиснення мають:
 - лужні метали (+1) – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;
 - лужноземельні метали (+2) – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra;
 - водень (+1) (окрім гідридів металів – LiH, CaH₂, AlH₃ і ін., де ступінь окиснення водню **-1**);
 - кисень (-2) (окрім $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ і пероксидів, що містять групу – O–O–, у якій ступінь окиснення кисню **-1**);
4. Для елементів позитивний ступінь окиснення не може

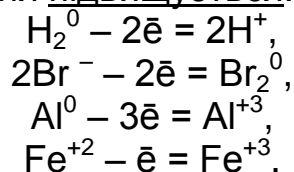
перевищувати величину, рівну номеру групи періодичної системи, до якої вони належать. Приклади:



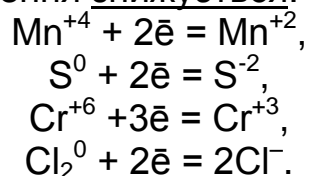
6.1.3 ОКИСНЕННЯ, ВІДНОВЛЕННЯ

Формально прийнято вважати, що в ОВР електрони від одних атомів, іонів або молекул переходять до інших.

Процес віддачі електронів – це процес *окиснення*. При окисненні ступінь окиснення підвищується:



Процес приєднання електронів – є процесом *відновлення*. При відновленні ступінь окиснення знижується:



Реагенти (елементи), які в даній реакції приєднують електрони є *окиснювачами*, а які віддають електрони – *відновниками*.

6.1.4 ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН

Речовини, що містять атоми елементів з максимальним ступенем окиснення, можуть бути за рахунок цих атомів тільки окиснювачами. Такі атоми вже віддали всі свої валентні електрони і здатні тільки приймати електрони.

Максимальний ступінь окиснення атома елемента дорівнює номеру групи в періодичній таблиці, до якої відноситься даний елемент.

Сполуки, що містять атоми елементів з мінімальним ступенем окиснення можуть служити тільки відновниками, оскільки вони здатні лише віддавати електрони, тому, що зовнішній енергетичний рівень у таких атомів завершений вісьма електронами.

Мінімальний ступінь окиснення у атомів металів дорівнює 0, для неметалів – $(n - 8)$; де n – номер групи в періодичній системі.

Сполуки, що містять елементи в проміжному ступені окиснення, володіють *окисно-відновною подвійністю* – здатністю вступати в реакції як з окиснювачами, так і відновниками.

Окисно-відновну подвійність має, наприклад, сірка:

S ⁻²	S ⁰	S ⁺⁴	S ⁺⁶
H ₂ S	S	SO ₂ , H ₂ SO ₃	SO ₃ , H ₂ SO ₄
лише відновник	можуть виконувати функції окиснювача і відновника	лише окиснювач	

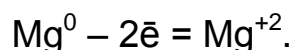
Із сказаного виходить, що атоми елементів з проміжним ступенем окиснення, можуть бути і окиснювачами і відновниками. Це залежить від партнера з яким вони взаємодіють і від умов реакції. Так, наприклад, атоми гідрогену при взаємодії з неметалами втрачають електрони (H⁺), а з металами – приєднують їх (H⁻).

6.1.4.1 НАЙВАЖЛИВІШІ ВІДНОВНИКИ

Підсумовуючи сказане, відзначимо – елемент, який в ході ОВР віддає електрони, називається *відновником*, при цьому він окиснюється (набуває статус *окиснювача*), а *ступінь окиснення* його підвищується.

До найважливіших відновників відносять:

1. *метали*, наприклад,



Якщо металу властиві декілька ступенів окиснення, то ті його сполуки, у яких він проявляє нижчі з них, то ж є відновниками – сполуки заліза (II), олова (II), хрому (III), міді (I).

2. *аніони прості й складні*, у яких центральний атом має нижчий або проміжний ступінь окиснення – S²⁻, SO₃²⁻, NO₂⁻ і ін.
3. *гідриди*, наприклад, NaH, CaH₂, CH₄, SiH₄.
4. гідроген, карбон, монооксид карбону.

6.1.4.2 НАЙВАЖЛИВІШІ ОКИСНЮВАЧІ

Елемент, який у ході окисно-відновної реакції приєднує електрони, називається *окиснювачем*, при цьому він відновлюється (і може виконувати роль *відновника*), а *ступінь окиснення* його знижується.

До найважливіших окиснювачів відносяться:

1. *неметали*, наприклад: Cl⁰ + ē = Cl⁻;
2. *сполуки металів*, в яких ступінь окиснення високий і дорівнює номеру групи, в якій знаходиться метал, або близький до нього;
3. *аніони*, в яких центральний атом має підвищену, або вищий ступінь окиснення – Cr₂O₇²⁻, MnO₄⁻, SO₄²⁻;
4. *пероксиди металів* – Na₂O₂, BaO₂.

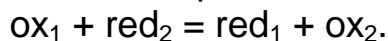
6.1.5 КЛАСИФІКАЦІЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Таким чином, виходячи з вище викладеного, всі хімічні реакції, в яких електрони переходять від однієї речовини або її частки (*відновника*) до іншої речовини або до іншої частки однієї і тієї ж речовини (*окиснювача*), називаються *окисно-відновними*, або *редокспроцесами*.

Будь-якій речовині-окиснювачу (ox_1) відповідає відновлена форма (red_1), а відновникові (red_2) – окиснена форма (ox_2), разом вони утворюють зв'язану окисно-відновну пару (напівреакцію):



Складання напівреакцій дозволяє отримати в загальному вигляді рівняння окисно-відновної реакції:

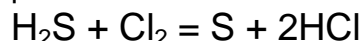


Залежно від того, чи знаходяться атоми, що виконують в реакції функцію окиснювача (акцептора електронів) і відновника (донора електронів) в одному або в різних речовинах, все окисно-відновні процеси можна розділити на три типа:

- міжмолекулярні;
- внутрішньомолекулярні;
- диспропорціонування.

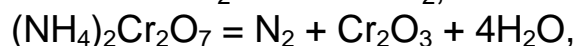
У міжмолекулярних (*міжатомних*) реакціях окиснювальні функції виконують одні речовини, а відновні – інші.

Наприклад, в реакції

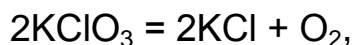


електрони від відновника – іона S^{2-} – переходять до окиснювача – молекули Cl_2 .

У реакціях внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення одна частка молекули – окиснювач, інша – відновник. Простими прикладами можуть служити реакції термічного розкладання речовини:



або



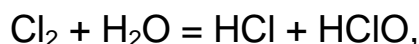
тут в молекулі $KClO_3$ окиснювачем буде Cl^{+5} , а відновником O^{-2} .

Реакції диспропорціонування (самоокиснювання-самовідновлення) протікають з одночасним зменшенням і збільшенням ступеня окиснення атомів одного і того ж елемента. Вони характерні для сполук або простих речовин, що містять елементи з проміжними ступенями окиснення:





або

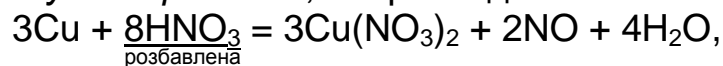


тут хлор і окиснюється, і відновлюється.

6.1.6 ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ХІД ОВР

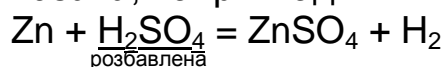
На характер перебігу окисно-відновних реакцій впливають:

1. *природа реагуючих речовин*, наприклад:

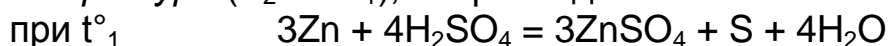


тут Mg активніший відновник ніж Cu.

2. *концентрація окиснювача*, наприклад:



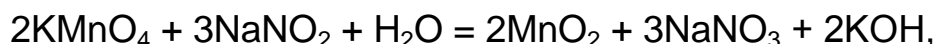
3. *температура* ($t^\circ_2 \gg t^\circ_1$), наприклад:



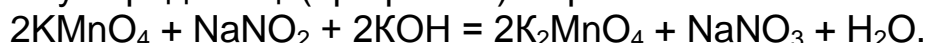
4. *гідрогеновий показник середовища*, наприклад: при $\text{pH} < 7$ реакція іде за наступним рівнянням:



Ця ж реакція в нейтральному середовищі (при $\text{pH} = 7$) іде за рівнянням:



а в лужному середовищі (при $\text{pH} > 7$) за рівнянням:



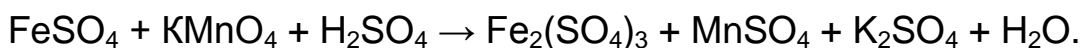
Тут відновлення окиснювача повніше (до Mn^{+2}) відбувається в кислому середовищі.

6.1.7 ІОННО-ЕЛЕКТРОННИЙ МЕТОД СКЛАДАННЯ РІВНЯНЬ ОВР

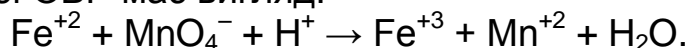
Методики складання рівнянь ОВР детально розберемо на практичних заняттях. Тут дуже коротко зупинимося на методі іонно-електронного балансу, який застосовується тільки для окисно-відновних реакцій, що протікають в розчинах електролітів.

Окисно-відновні реакції часто протікають між іонами або молекулами, що містять кисень. В результаті таких реакцій змінюється вміст кисню в окиснювачі або відновнику; окрім окиснювача і відновника, в реакції беруть участь молекули води, або іони гідрогену, або іони гідроксиду.

Наприклад, складемо рівняння ОВР, що протікає за наступною молекулярною схемою:



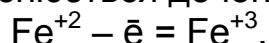
Іонна схема цієї ОВР має вигляд:



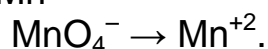
Коефіцієнти для відновника і окиснювача в рівняннях ОВР знаходять за правилом:

загальне число електронів, відданих відновником, повинне дорівнювати загальному числу електронів, прийнятих окиснювачем.

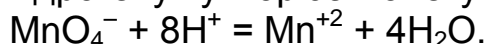
З останньої схеми ОВР видно, що відновником є іон Fe^{+2} , який віддає один електрон і окиснюється до іона Fe^{+3}



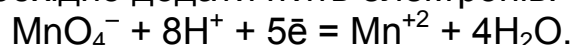
З іонної схеми також видно, що аніон MnO_4^- , як окиснювач, перетворюється на катіон Mn^{+2}



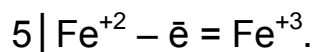
Кисень, що звільняється при цьому, зв'язується в кислому середовищі з іонами гідрогену і утворює молекули води:



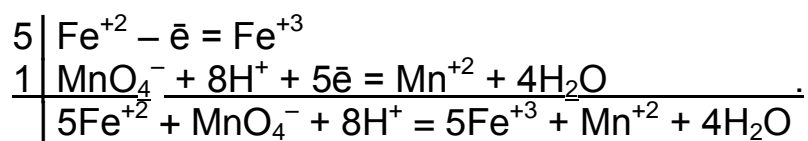
З отриманої схеми видно, що спільне число позитивних зарядів в лівій частині рівняння на п'ять більше, ніж в правій, тому в ліву частину схеми необхідно додати п'ять електронів:



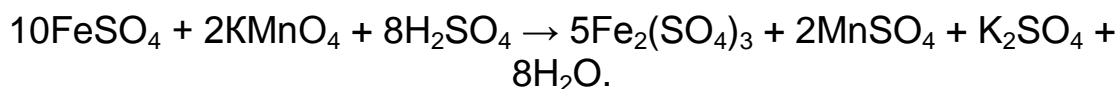
Легко побачити – щоб зрівняти кількість електронів, що віддає відновник і приймає окиснювач, рівняння процесу окиснення слід помножити на 5:



Підсумовуючи електронні рівняння процесу окиснення і процесу відновлення з врахуванням знайденого коефіцієнта, отримуємо іонне рівняння нашої ОВР:



Перенесемо знайдені стехіометричні коефіцієнти в молекулярну схему (з урахуванням того що катіони Fe^{+3} , з'єднуючись з аніонами SO_4^{2-} , утворюють молекули $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – катіонів виходить парне число; тому коефіцієнти у відновника і окиснювача потрібно подвоїти) і отримаємо остаточне рівняння ОВР:



6.2 ЕЛЕКТРИЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

В гетерогенних системах, що містять заряджені частинки, на межі розділу фаз неминує виникає різниця електричних потенціалів.

6.2.1 КОНТАКТНА РІЗНИЦЯ ПОТЕНЦІАЛІВ

Так, наприклад, на межі зіткнення двох різнорідних металів виникає *контактна різниця потенціалів*. Це явище встановив у 1800 р. Вольта (Вольта Алессандро (1745-1827), італійський фізик і фізіолог).

Така різниця потенціалів виникає за рахунок переходу електронів з одного металу в інший, внаслідок чого метали набувають різнойменних зарядів. Знак заряду металів визначається роботою виходу електронів, тобто енергією, яка необхідна для виходу електрона з металу. З двох дотичних металів позитивно заряджається той, робота виходу електрона в якого менша.

Наприклад, робота виходу електрона для міді і заліза відповідно дорівнює $7,12 \cdot 10^{-19}$ і $7,90 \cdot 10^{-19}$ Дж. Оскільки робота виходу електрона у міді менша, ніж у заліза, то при контакті цих металів електрони переходять від міді до заліза, в результаті мідь заряджається позитивно, а залізо – негативно.

6.2.2 ДИФУЗІЙНА РІЗНИЦЯ ПОТЕНЦІАЛІВ

Різниця електричних потенціалів виникає і при контакті двох розчинів електролітів, якщо вони відрізняються концентрацією або природою розчиненої речовини. Тут, внаслідок відмінності в рухливості і швидкості дифузії іонів в розчинах, виникає *дифузійна різниця потенціалів*, або *дифузійний потенціал*.

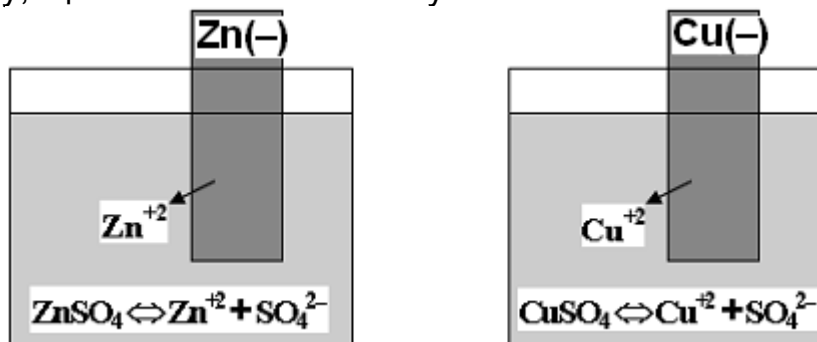
Наприклад, при контакті крізь мембрану двох розчинів хлорогідрогенової кислоти (HCl) різної концентрації, позитивний заряд має більш розбавлений розчин, оскільки іони H^+ більш рухливі, ніж іони Cl^- , і тому з більшою швидкістю переходять з концентрованого розчину в розбавлений.

6.2.3 ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Різниця електричних потенціалів виникає і на межі метал – розчин. При зануренні металу в розчин будь якого електроліту, наприклад, розчин солі того ж металу, утворюється струмопровідна система, яку в електрохімії називають **електрод** – на схемах показані цинковий і мідний електроди. В електрохімії схематично такі електроди прийнято записувати так:



тут вертикальна риска позначає межу розділу фаз метал – розчин електроліту, що містить іони металу.



Виникнення різниці потенціалів на межі метал – розчин електроліту обумовлено протіканням на ній електрохімічних перетворень – *електродних процесів*. Механізм цих процесів полягає в наступному.

Кристалічна ґратка металів утворена катіонами, між якими вільно рухаються електрони. У розчині солі цього металу в результаті її дисоціації містяться катіони металу. При контакті металу з розчином, іони кристалічної решітки притягуються полярними молекулами води і переходять в розчин, заряджаючи його позитивно, а метал, в якому з'явився надлишок електронів, заряджається негативно. Між металом і розчином встановлюється різниця потенціалів, яка називається *електродним потенціалом* (вимірюється у *вольтах*). Негативний заряд металу перешкоджає, подальшому переходу іонів металу в розчин і викликає зворотний процес – перехід катіонів з розчину на метал. При рівності швидкостей цих протилежно направлених процесів в системі встановлюється динамічна рівновага, при якій число іонів, що пішли з металу в розчин, дорівнює числу іонів, що перейшли з розчину на метал. Катіони металу, що знаходяться в розчині, під дією сил електростатичного тяжіння концентруються біля поверхні металу, утворюючи *подвійний електричний шар* (ПЕШ) – шар електронів і шар катіонів. Електростатичному тяжінню протидіють сили взаємного відштовхування катіонів і їх тепловий рух. Тому ПЕШ має дифузійну будову, концентрація катіонів у ньому убиває з відстанню від поверхні металу (рис. 6.1.).

Відповідно до розглянутого механізму, залежно від природи металу й електроліта, можливий перехід іонів металу в розчин (рис. 6.1а):



або іонів металу з розчину на поверхню металу (рис. 6.1б):



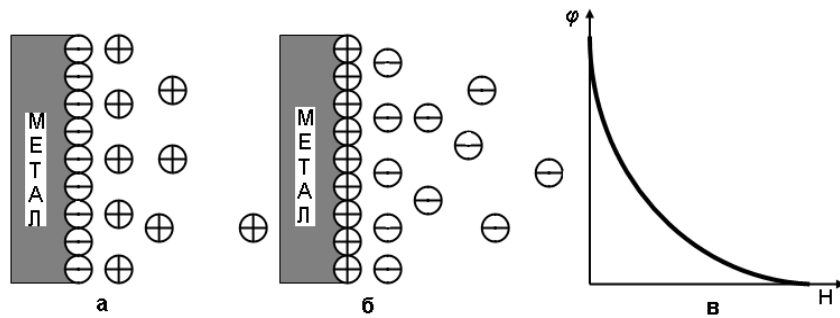


Рис. 6.1 – Схема подвійного електричного шару (а) і (б); розподіл заряду в об'ємі електроліту (в).

Віддавати свої катіони в розчин і заряджатись *негативно* здатні тільки хімічно активні метали, наприклад, цинк, алюміній, залізо. У малоактивних металів (таких як мідь, ртуть, срібло), іони можуть переходити в розчин в незначних кількостях. Тому при контакті цих металів з розчинами їх солей, переважно йде осадження катіонів з розчину на метал. В результаті метал заряджає *позитивно*, а розчин, який буде мати надлишок аніонів, *негативно*.

6.2.4 ТЕРМОДИНАМИКА ЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ. РІВНЯННЯ НЕРНСТА

Оскільки перехід іонів з металу в розчин є процес зворотний і відбувається він без зміни температури (ізотермічний процес), то в цих умовах система виконує максимально корисну роботу (A). Нагадаємо, що здатність системи робити корисну роботу визначається величиною вільної енергії Гіббса:

$$G = -A,$$

яка зв'язана з константою рівноваги зворотної ізотермічної реакції



вираз –

$$G = -RT \cdot \left(\ln K - \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{+n}}} \right),$$

де R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·K)), T – абсолютна температура, при якій протікає реакція, K – константа рівноваги за стандартних умов, a_{Me} – активність металу, $a_{\text{Me}^{+n}}$ – активність іонів металу в розчині.

Електрична робота переносу іонів з металу в розчин або назад дорівнює:

$$A = n \cdot F \cdot E,$$

де n – заряд іона, E – потенціал електрода (В), F – число Фарадея, що дорівнює кількості електрики необхідної для переносу 1 г-іона речовини (96500 Кл/г-іон).

З врахуванням наведених міркувань, легко отримати:

$$nFE = RT \cdot \ln K - RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{+n}}},$$

звідки

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{+n}}}.$$

У цьому рівнянні K – константа рівноваги – при даній температурі величина постійна, тому й весь вираз

$$\frac{RT}{nF} \cdot \ln K = \text{const.},$$

є величиною постійної, що характеризує електрохімічну природу електрода. Позначивши її через E° отримаємо –

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{+n}}}.$$

Тому що активність металу приймається рівній одиниці (для твердих речовин, згідно закону діючих мас $a_{\text{Me}} = 1$), то останнє рівняння приймає вид:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{+n}}.$$

Отримане рівняння називається *рівнянням Нернста*. Воно виражає залежність електродного потенціалу від температури й концентрації (активності іонів) розчину електроліту. Перейшовши від натуральних логарифмів до десяткових і підставивши чисельні значення для F , R і $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$, отримаємо зручну для розрахунків форму рівняння Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \ln a_{\text{Me}^{+n}}$$

Нескладний математичний аналіз рівняння Нернста показує, що при концентрації електроліту рівній одиниці (точніше, $a_{\text{Me}^{+n}} = 1 \text{ г-іон/л}$) маємо:

$$\frac{0,059}{n} \cdot \ln a_{\text{Me}^{+n}} = 0,$$

і тоді

$$E = E^\circ.$$

Таким чином, електродний потенціал, який виникає на металевій пластинці, що перебуває в контакті з однойменними іонами в розчині при $a_{\text{Me}^{+n}} = 1 \text{ г-іон/л}$, є величина постійна, котра залежить тільки від електрохімічної природи електрода.

6.2.5 СТАНДАРТНИЙ ГІДРОГЕНОВИЙ ЕЛЕКТРОД

Абсолютну величину електродного потенціалу визначити важко.

При його експериментальному вимірюванні неминуче утвориться ще один електрод – для контакту з розчином електроліту треба використати металевий провідник на поверхні якого так само виникає ПЕШ.

При теоретичному підрахунку величини електродного потенціалу виникають труднощі пов'язані з тим, що перехід іонів крізь поверхню поділу фаз супроводжується не тільки електричною, але й хімічною роботою.

Тому, замість абсолютного електродного потенціалу, рівного стрибку потенціалу на межі метал – розчин, прийнято використовувати *різницю потенціалів* електрохімічного елемента, що складений з даного (вимірюваного) електрода й *електрода порівняння*, величина потенціалу якого прийнята рівною нулю.

Еталонним електродом було вибрано *гідрогеновий електрод* за стандартних умов.

Гідрогеновий електрод (рис. 6.2.) – це платинова пластинка, яка електролізом покрита якнайтоншим порошком платини (платиновою черню), і занурена в розчин з активністю іонів гідрогену, яка дорівнює одиниці (зазвичай 1М розчин сульфатної кислоти) та омивається струмом чистого гідрогену при нормальному тиску (101325 Па).

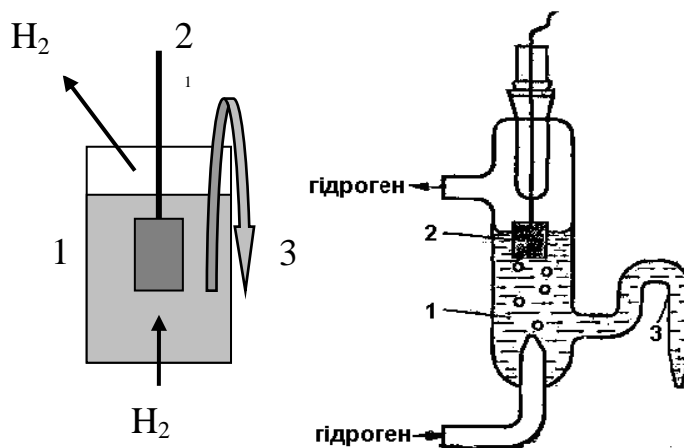
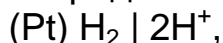


Рис. 6.2 – Схема гідрогенового електрода:
1 – розчин H_2SO_4 ; 2 – платиновий електрод;
3 – сифон для з'єднання з іншим електродом.

Платинова чернь адсорбує гідроген, який знаходиться з катіонами розчину H^+ в рівновазі: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$.

Схему гідрогенового електрода можна записати так:



тут платина укладена в дужки тому, що вона не бере участі в електродному процесі, а є лише провідником електронів.

Платиновий дріт або пластинка, що містить розчинений гідроген, відіграє роль «гідрогенової пластинки», а функцію «розчину електроліту» виконує водяний розчин сильної кислоти, у якому завжди присутні іони гідрогену H^+ . У результаті електрохімічних процесів на межі розділу фаз «платина – розчин іонів гідрогену» утвориться ПЕШ, що обумовлює стрибок потенціалу, який при даній температурі залежить від активності іонів гідрогена в розчині і від кількості поглиненого платиною газоподібного гідрогена, що пропорційно його тиску:

$$E_H = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln P_{H_2} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

де a_{H^+} – активність гідрогенових іонів у розчині, P_{H_2} – тиск, при якому гідроген надходить для насичення електрода.

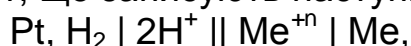
При $P_{H_2} = 1$ атм вираз для потенціалу гідрогенового електрода буде мати вигляд:

$$E_H = \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

За міжнародною згодою потенціал нормального гідрогенового електрода ($a_{H^+} = 1$) прийнятий рівним нулю, із цим електродом зіставляють потенціали всіх інших електродів.

6.2.6 СТАНДАРТНІ ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Приєднавши гідрогеновий електрод до металевого (або неметалевого) електрода, отримаємо електрохімічний (*гальванічний*) елемент, що записують наступною схемою:



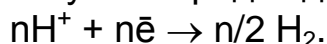
тут подвійною вертикальною рисою позначений провідник другого роду, що забезпечує іонну провідність між електродами (див. рис. 6.2, поз. 3).

Якщо електроди замкнуті провідником першого роду (металевим дротом), то на одному з них буде відбуватись процес окиснювання, а на іншому – відновлення.

Причому, якщо метал розташований в ряду активності ліворуч від гідрогена (він здатний витиснути гідроген із кислоти), то на ньому буде проходити процес окиснювання:



у той же час на гідрогеновому електроді піде процес відновлення:



Електрони, які вивільняються при окиснюванні металу, будуть переміщатися по металевому провіднику до платинової черні й

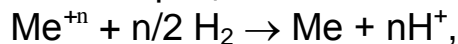
поглинатися прилягаючими до неї іонами гідрогена. Сумарно в гальванічному елементі проходить окисно-відновний процес:



тут іони водню – окиснювач, метал – відновник.

Металевий електрод при цьому заряджений негативно, гідрогеновий – позитивно. Різниця електродних потенціалів гальванічного елемента буде *негативною* – менше нуля.

У тому випадку, коли метал випробуваного електрода не здатний витиснути гідроген із кислоти (він перебуває в ряду активності з права від гідрогена), у гальванічному елементі проходить окисно-відновний процес:

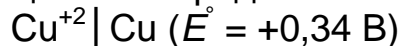


тут іони метала – окиснювачі, гідроген – відновник.

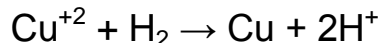
Металевий електрод при цьому заряджається позитивно, гідрогеновий – негативно. Виміряна різниця електродних потенціалів буде *позитивною* – більше нуля.

Таким чином, щоб визначити, які атоми можуть окиснюватися іонами гідрогену й, навпаки, які атоми або іони можуть окиснювати нейтральні атоми гідрогена, досить випробуваний напівелемент підключити до гідрогенового електрода й виміряти напругу отриманого гальванічного елемента. Величини стандартних окисно-відновних потенціалів деяких металів і іонів наведені в табл.6.1.

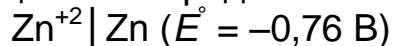
При аналізі даних табл. 6.1. видно, наприклад, позитивний окисно-відновний потенціал електрода:



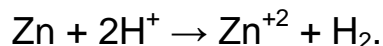
вказує, на те що за стандартних умов гідроген окиснюється іонами міді; мідний електрод заряджений позитивно, гідрогеновий – негативно, електрони по зовнішньому ланцюгу переходять від гідрогена до міді:



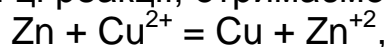
Негативний потенціал електрода:



означає, що за стандартних умов на цинковому електроді відбувається окиснювання цинку. Електрони, що вивільняються при окиснюванні металу, по зовнішньому ланцюзі перетікають від цинку до гідрогенового електрода, де відбувається відновлення катіонів гідрогену:



Якщо підсумувати ці реакції, отримаємо:



звідки легко зрозуміти, що електрод з більш позитивним значенням стандартного електродного потенціалу (мідь) є окиснювачем по відношенню до електроду з менш позитивним значенням E° (цинк).

Тобто, зіставляючи величини стандартних окисно-відновних потенціалів атомів і іонів можна судити про відносну силу різних окиснювачів і відновників.

Таблиця 6.1 – СТАНДАРТНІ ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Окиснена форма	+ \bar{e}	Відновлена форма	E° , В
Li^+	$1\bar{e}$	Li	-3,03
K^+	$1\bar{e}$	K	-2,93
Na^+	$1\bar{e}$	Na	-2,71
Mg^{+2}	$2\bar{e}$	Mg	-2,37
H_2	$2\bar{e}$	2H^-	-2,25
Al^{+3}	$3\bar{e}$	Al	-1,66
Mn^{+2}	$2\bar{e}$	Mn	-1,05
$2\text{H}_2\text{O}$	$2\bar{e}$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
Zn^{+2}	$2\bar{e}$	Zn	-0,76
Cr^{+3}	$3\bar{e}$	Cr	-0,74
Fe^{+2}	$2\bar{e}$	Fe	-0,44
Cd^{+2}	$2\bar{e}$	Cd	-0,40
Ti^{+3}	$1\bar{e}$	Ti^{+2}	-0,37
Co^{+2}	$2\bar{e}$	Co	-0,29
Ni^{+2}	$2\bar{e}$	Ni	-0,23
Mo^{+3}	$3\bar{e}$	Mo	-0,20
Sn^{+2}	$2\bar{e}$	Sn	-0,14
Pb^{+2}	$2\bar{e}$	Pb	-0,13
2H^+	$2\bar{e}$	H_2	$\pm 0,00$
Sn^{+4}	$2\bar{e}$	Sn^{+2}	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$2\bar{e}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
Cu^{+2}	$2\bar{e}$	Cu	+0,34
MnO_4^-	$1\bar{e}$	MnO_4^{2-}	+0,56
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$3\bar{e}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
Fe^{+3}	$1\bar{e}$	Fe^{+2}	+0,77
Ag^+	$1\bar{e}$	Ag	+0,80
Br_2	$2\bar{e}$	2Br^-	+1,07
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$4\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Cl_2	$2\bar{e}$	2Cl^-	+1,36
Au^{+3}	$2\bar{e}$	Au^{+2}	+1,41
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	$2\bar{e}$	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
Ag^{+2}	$1\bar{e}$	Ag^+	+2,00
F_2	$2\bar{e}$	2F^-	+2,87

6.3 КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ

За типом потенціалвизначальної реакції (окисно-відновного електродного процесу) електроди ділять на *електроди*:

- *першого роду*;
- *другого роду* (електроди з електрохімічною реакцією);
- *іоноселективні* (без електрохімічної реакції).

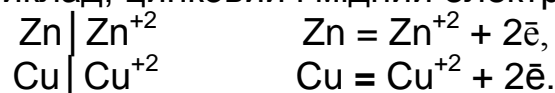
6.3.1 ЕЛЕКТРОДИ ПЕРШОГО РОДА

До *електродів першого роду* відносяться електроди, в рівнянні *Нернста* яких під знаком логарифма входять активності речовин, що беруть участь в електродній реакції.

Потенціал таких електродів змінюється із зміною концентрації реагентів. Електродами першого роду є:

1. Електроди, що складаються з *елементарної речовини*, яка знаходиться у контакті з розчином, що містить *власні іони*.

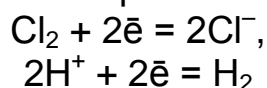
а) *металевий електрод* – метал, занурений в розчин своєї солі $Me|Me^{n+}$, наприклад, цинковий і мідний електроди:



Металевий електрод зворотний по відношенню до катіона. Його електродний потенціал можна визначити за рівнянням:

$$E = E^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{Me^{n+}}.$$

б) *газовий електрод* як один з компонентів електродної пари містить газ (H_2 , Cl_2 і ін.), адсорбований на хімічно інертному провіднику першого роду (зазвичай платина, покрита платиновою черню). При контакті адсорбованого газу з розчином власних іонів встановлюється рівновага. Для хлорного і *гідрогенового електродів* цю рівновагу можна представити рівняннями:



Відповідні ним рівняння *Нернсту* мають вигляд:

$$\begin{array}{l} E_{Cl_2/2Cl^-} = E^0_{Cl_2/2Cl^-} + \frac{0,059}{2} \cdot \ln \frac{a_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}, \\ E_{2H^+/H_2} = E^0_{2H^+/H_2} + \frac{0,059}{2} \cdot \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}. \end{array}$$

Очевидно, що їх електродний потенціал залежить від тиску і активності (концентрації) іонів у розчині.

2. *Редокс-електроди* складаються з електрохімічного інертного провідника (платини, графіту і ін.), зануреного в розчин, в якому знаходяться окиснена і відновлена форми потенціалвизначальної речовини.

Такий інертний провідник сприяє передачі електронів від відновника до окиснювача через зовнішній ланцюг. Прикладами названих електродів можуть служити редокс-електроди з іонами в різних ступенях окиснення: (Pt)Sn⁺⁴, Sn⁺², (Pt)Fe⁺³, Fe⁺² і ін.

Цей тип електродів знайшов широке застосування при вивченні окисно-відновних процесів, тому нижче ми детальніше розглянемо принцип їх роботи.

6.3.2 ЕЛЕКТРОДИ ДРУГОГО РОДА

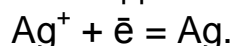
Електродами другого роду є металеві електроди, покриті шаром важкорозчинної солі того ж металу.

Гідрогеновий електрод, вибраний за нульову точку при порівнянні електродних потенціалів, як *робочий електрод порівняння* практично не використовується. Це пов'язано з конструктивними, технологічними і експлуатаційними труднощами. Газоподібний водень дуже критичний навіть до щонайменших домішок, його тиск повинен строго відповідати 100 кПа, а активність іонів водню в розчині – строго відповідати одиниці. Поверхня платиного електроду має бути чистою і зберігати каталітичні властивості протягом довгого часу. Тому як електроди порівняння зазвичай використовують позбавлені цих незручностей електроди другого роду; частіше інших хлорсрібний (ХСЕ) і каломельний (КЕ), оскільки при постійній концентрації іонів хлора їх потенціали залишаються постійними.

Розглянемо принцип роботи таких електродів.

При зануренні електрода другого роду в розчин солі однойменного аніона його потенціал визначатиметься активністю іона в розчині:

а) *хлорсрібний електрод* має схему (Ag)AgCl|Cl⁻ – це срібний провідник, покритий твердим AgCl, занурений в насичений розчин KCl. Срібло електрохімічно взаємодіє зі своїм іоном:



Рівняння Нернста для цього процесу:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Проте у присутності важкорозчинного AgCl активність іонів срібла дуже мала і її важко визначити. Але активність іонів Ag⁺ пов'язана з активністю іонів Cl⁻, що легко задається в даній системі *добутком розчинності* хлориду срібла (ДР_{AgCl}):

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = D_{\text{AgCl}}, \quad \text{звідки} \quad a_{\text{Ag}^+} = \frac{D_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

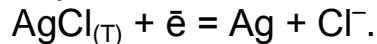
Підставляючи цей вираз в рівняння Нернста і позначивши

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} = E^{\circ}_{\text{ХСЕ}},$$

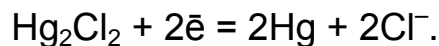
отримаємо рівняння Нернста для хлорсрібного електрода:

$$E_{\text{ХСЕ}} = E^{\circ}_{\text{ХСЕ}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Потенціал визначаючими є іони хлора, а електродний процес може бути представлений рівнянням:



б) *каломельний електрод*, схема його: (Hg)Hg₂Cl₂|Cl⁻, – це ртуть, що знаходиться у контакті з пастою із суміші ртуті і каломелі – Hg₂Cl₂, яка, у свою чергу, стикається з насиченим розчином KCl. Принцип дії каломельного електрода той же, що і хлорсрібного. Електродна реакція зводиться до відновлення каломелі до металеві ртуті:



Потенціал каломельного електрода визначається активністю іонів хлора:

$$E_{\text{КЕ}} = E^{\circ}_{\text{КЕ}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

6.3.3 ІОНОСЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДИ

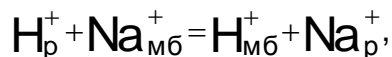
Іоноселективні електроди (ІСЕ) – чутливі до катіонів і аніонів – це електрохімічні системи, в яких потенціал визначається процесами розподілу іонів між мембраною і розчином.

Мембрана розділяє два розчини (досліджуваний і стандартний), що містять іони, здатні проникнути в мембрану і рухатися в ній. Стандартний розчин незмінний і містить тільки один вид мембраноактивних іонів. В даний час широко застосовуються ІСЕ з чітко вираженою вибірковістю до великого числа катіонів і аніонів. Такі електроди зручні при роботі в польових умовах.

Найбільш поширеними ІСЕ є скляні електроди. Скло розглядується як твердий електроліт, здатний вступати в іонну взаємодію з розчином. Скло, що містить катіони Na, Li або Ca, володіє спорідненістю до іонів H⁺. За рахунок введення до складу скла оксидів Al і В вдалося створити ІСЕ для іонів Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Li⁺, Ag⁺, Tl⁺ і ін.

Скляний електрод для визначення концентрації H⁺ складається з скляної тонкостінної кульки, припаяної до скляної трубки (рис. 6.3.). У кульку налитий розчин HCl (це внутрішній

розчин, $a_{\text{H}^+} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), в який занурений хлорсрібний електрод. При зануренні скляного електрода в розчин з вимірюваною концентрацією H^+ (зовнішній розчин) між мембраною і досліджуваним розчином (р) відбувається процес іонного обміну:



що призводить до різниці потенціалів.

Потенціал скляного електрода рівний

$$E_{\text{ск}} = E_{\text{ск}}^0 + 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+] = E_{\text{ск}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH}_{\text{зовнішн.}}$$

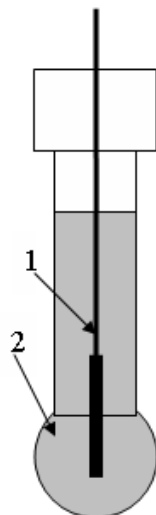


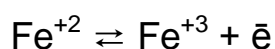
Рис. 6.3 – Скляний електрод:

1 – срібний дріт, покритий хлоридом срібла; 2 – 0,1М розчин HCl.

6.4 ОКИСНО-ВІДНОВНІ ЕЛЕКТРОДИ

Окисно-відновними електродами (або редокс-електроди, що походить від *reduction* – відновлення і *oxydation* – окиснення) називають такі, в яких метал електрода не бере участі в окисно-відновному процесі, при роботі елемента він не змінюється, а служить тільки переносником електронів.

Прикладом окисно-відновного електрода може служити платина, занурена у розчин, FeCl_2 , що містить FeCl_3 . При поєднанні цього електрода з яким-небудь іншим електродом може протікати або окиснення Fe^{+2} , якщо другий електрод буде позитивним по відношенню до окисно-відновного, або відновлення Fe^{+3} , якщо другий електрод буде негативним. Електродний процес може бути представлений наступною схемою:



Якщо платина (або інший інертний метал) занурена у водний розчин суміші SnCl_2 і SnCl_4 , то здійснюватиметься наступний електродний процес:



У загальному вигляді схему електродного процесу можна записати так:



де Red – відновлена форма речовини (Fe^{+2} або Sn^{+2}); Ox – окиснена форма речовини (Fe^{+3} або Sn^{+4}); n – число електронів, які приймають участь в окисно-відновній реакції.

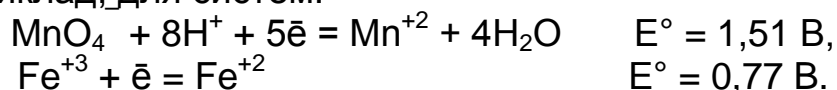
Потенціал окисно-відновного електрода залежить від співвідношення активностей окисненої і відновленої форм даної речовини і визначається рівнянням:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

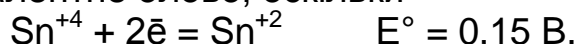
де a_{Ox} – активність окисненої форми речовини; a_{Red} – активність відновленої форми речовини; E° – стандартний окисно-відновний потенціал.

Значення E° визначається за відношенням до стандартного водородного електрода і дорівнює потенціалу окисно-відновного електрода при активностях окисненої і відновленої форм, рівних одиниці. Чим більше стандартний окисно-відновний потенціал, тим вище активність окиснювача в цій системі і тим більшою мірою виражені її окиснювальні властивості.

Наприклад, для систем:



Отже, окиснювальні властивості сильніше в першій системі, чим в другій і перманганат калія в кислому середовищі окиснюватиме двовалентне залізо. У свою чергу тривалентне залізо здатне окиснювати двовалентне олово, оскільки



Таким чином, знаючи стандартні окисно-відновні потенціали систем, можна передбачати напрям окисно-відновної реакції.

6.5 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ pH

Багато хімічних і біологічних процесів, які протікають в навколишньому середовищі, відбуваються при строго певній концентрації іонів водню, тобто при певному значенні pH середовища. Тому контроль pH при моніторингу навколишнього середовища, зокрема водних об'єктів, є обов'язковим.

На практиці найбільшого поширення набув метод потенціометричного визначення pH розчинів. У основі цього методу є залежність потенціалу деяких електродів від активності іонів

гідрогену. Для визначення рН середовища індикаторним електродом може бути скляний електрод.

Другим електродом гальванічного ланцюга служить зазвичай який-небудь стандартний електрод, наприклад, розглянуті вище каломельний або хлорсрібний, потенціал яких відомий.

Якщо в якості електрода порівняння використовують каломельний електрод, то складають наступний електрохімічний ланцюг (рис. 6.4.):

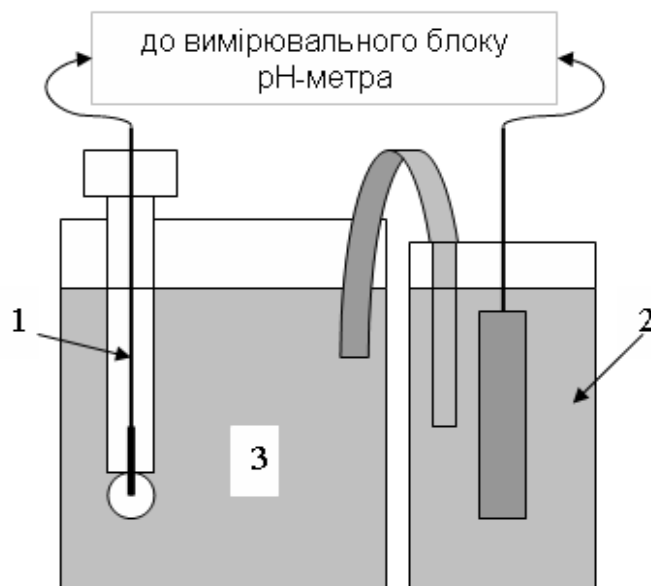
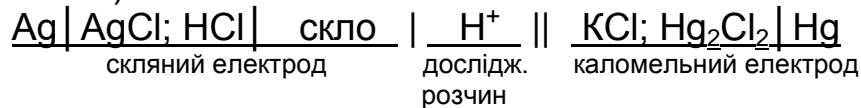


Рис. 6.4 – Пристрій для потенціометричного визначення рН:
1 – скляний електрод; 2 – каломельний електрод;
3 – посудина із досліджуванним розчином.

Потенціал скляного електрода пов'язаний з активністю іонів гідрогена в досліджуваному розчині наступним рівнянням:

$$E_{\text{ск}} = K + 0,059 \lg a_{\text{H}^+},$$

де K – стала, яка залежить від сорту скла, з якого виготовлена кулька електрода, і потенціалу хлорсрібного електрода.

Електропровідність стінки скляної кульки електрода дуже мала, а опір дуже великий. Тому для виміру електрорушійної сили такого ланцюга застосовують спеціальні електронні прилади – рН-метри.

Скляний електрод має ряд істотних переваг в порівнянні з гідрогеновим електродом. Він абсолютно не чутливий до різних домішок в розчині, не отруюється і ним можна користуватися в розчинах, що містять сильні окиснювачі і відновники. При вимірюванні рН за допомогою скляного електрода в розчин не додаються сторонні речовини, що особливо важливо при біохімічних дослідженнях. Недоліком є його крихкість.

6.6 ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Якщо процеси окиснення і відновлення просторово розділити, то будь-яку окисно-відновну реакцію можна використати для отримання електричної енергії.

Пристрої для отримання електричної енергії називають *гальванічними елементами*, які є по суті *хімічними джерелами струму* (ХДС). Кожен гальванічний елемент складається з двох електродів (окисно-відновної пари), один з яких є постачальником електронів (*анод*), а інший їх приймає (*катод*).

Будь-яка хімічна реакція термодинамічне дозволена, якщо $\Delta G < 0$. Із співвідношень

$$\Delta G = -nFE \quad \text{і} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

виходить, що електрохімічна реакція, а в спільному випадку будь-яка окисно-відновна реакція, може протікати спонтанно, якщо $E > 0$ або для стандартних умов $E^\circ > 0$.

Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента дорівнює різниці електродних потенціалів складових його електродів. Відповідно до прийнятої форми запису гальванічного елемента його ЕРС дорівнює електродному потенціалу правого електрода (окиснювача) мінус електродний потенціал лівого електрода (відновника):

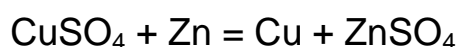
$$E_{\text{елемента}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0 \quad \text{або} \quad E_{\text{реакції}} = E^\circ_{\text{катода}} - E^\circ_{\text{анода}} > 0.$$

Користуючись цими співвідношеннями і таблицею стандартних електродних потенціалів, можна передбачити можливість здійснення багатьох окисно-відновних реакцій, придатних, наприклад, для отримання електричної енергії.

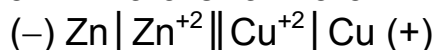
6.6.1. ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ ДАНИЕЛЯ–ЯКОБІ

Простий ХДС – гальванічна комірка (рис. 6.5.) – є судинами, в яких два метала поміщені в розчини відповідних їм солей, сполучені сольовим містком (провідником другого роду), що є скляною трубкою, заповненою розчином електроліту, катіони і аніони якого характеризуються однаковою рухливістю, наприклад, KCl.

При замиканні зовнішнього ланцюга провідником першого роду починається окисно-відновна реакція, про що свідчить виникнення ЕРС. Реакція



у електрохімічному варіанті є основою гальванічного елемента *Даніеля–Якобі*, електрохімічна схема якого:



відображає сучасну систему позначень для гальванічних елементів.

Зліва записується анод $\text{Zn} | \text{Zn}^{+2}$, на якому виникає надлишок електронів і відбувається процес окиснення – негативний полюс (-).

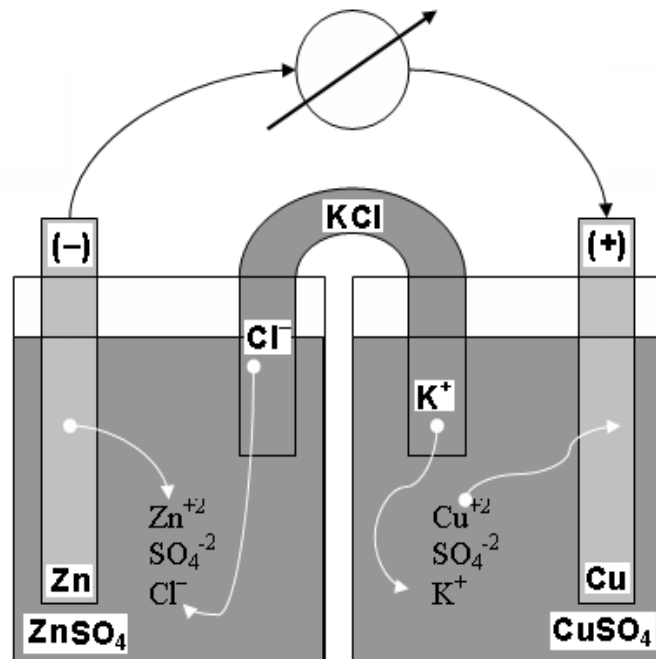


Рис. 6.5 – Гальванічний елемент Данієля–Якобі

Правий електрод – катод $\text{Cu}^{+2} | \text{Cu}$ – має нестачу електронів, тому є позитивним полюсом (+). Одна вертикальна риска позначає фазовий поділ між металом і розчином електроліту; подвійна – відокремлює анодний простір від катодного.

Електрони по зовнішній ділянці ланцюга, металевому провідникові, переходять від негативного полюса до позитивного. Зовнішній ланцюг на електрохімічній схемі не змальовують.

В разі елемента *Данієля–Якобі* різниця електродних потенціалів за стандартних умов складає:

$$\Delta E_{\text{ел}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ В.}$$

Для нестандартних умов ЕДС елемента *Данієля–Якобі* знаходиться з різниці електродних потенціалів, обчислених за рівнянням *Нернста*:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{ел}}^0 &= E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = \left(E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{+2}} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{+2}} \right) = \\ &= E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Zn}^{+2}}}, \text{ тобто } E_{\text{ел}} = E_{\text{ел}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Zn}^{+2}}}. \end{aligned}$$

6.6.2 ТИПИ ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

1. Концентраційний елемент, такий гальванічний елемент складається з двох однакових електродів, що відрізняються активностями потенціалвизначального іона.



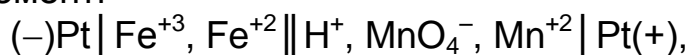
ЕРС концентраційних елементів зазвичай дуже мала.

З рівняння Нернста виходить, що при $a_1 > a_2$ різниця електродних потенціалів концентраційного елемента рівна:

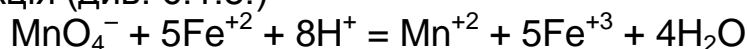
$$\Delta E = \left(E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_1 \right) - \left(E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg a_2 \right) = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}$$

Тобто, величина електродного потенціалу визначається концентраціями (активностями) всіх іонів, що беруть участь в окисно-відновній реакції.

Так, в елементі



протікає реакція (див. 6.1.8.)



$$E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{+2}} = +1,51 \text{ В},$$

$$E^\circ_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = +0,77 \text{ В},$$

і рівняння Нернста для цього елемента має вигляд:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [Fe^{+2}]^5 \cdot [H^+]^8}{[Mn^{+2}] [Fe^{+3}]^5 \cdot [H_2O]^4},$$

$$E^\circ = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{+2}} - E^\circ_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0,74 \text{ В}.$$

Зверніть увагу на те, що в рівнянні Нернста для реакції під знаком логарифма в чисельнику стоять *початкові* концентрації речовин, а в знаменнику – *кінцеві*.

Отже, зіставляючи електродні потенціали відповідних систем, можна заздалегідь визначити напрям, в якому протікатиме окисно-відновна реакція за будь-яких (нестандартних) умов. Окиснена форма речовини з вищим потенціалом є окиснювачем для відновлених форм з нижчим потенціалом.

Проте в більшості випадків про напрям реакції можна судити за різницею стандартних електродних потенціалів

$$E^\circ_{Ox} - E^\circ_{Red}.$$

У разі, коли ця різниця близька до нуля, для визначення напрямку реакції використовують різницю не стандартних, а реальних (з врахуванням активності іонів) потенціалів, обчислених за рівнянням Нернста. Рівноважний стан будь-якої окисно-відновної реакції характеризує нульовий ЕРС ($\Delta G_{р\text{івн}} = 0$). Тоді з наведених вище рівнянь виходить:

$$\frac{2 \cdot (E^\circ_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} - E^\circ_{Sn^{+4}/Sn^{+2}})}{0,059} = \lg \frac{[Fe^{+2}]^2 \cdot [Sn^{+4}]}{[Fe^{+3}] \cdot [Sn^{+2}]} = \lg K,$$

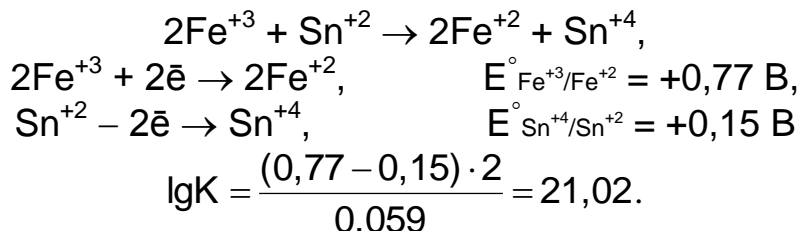
тобто можна визначити константу рівноваги з електрохімічних даних.

Так, наприклад, для реакція, яка здійснюється в елементі (див. 6.4.):

$$(-)Pt | Sn^{+4}, Sn^{+2} || Fe^{+3}, Fe^{+2} | Pt(+);$$

$$E_{\text{ел}}^{\circ} = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]^2 \cdot [\text{Sn}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]^2 \cdot [\text{Sn}^{+4}]}$$

можна записати:



Таким чином, вона буде мимоволі протікати зліва направо, оскільки константа рівноваги її дуже велика ($K = 1 \cdot 10^{21}$).

У спільному вигляді зв'язок ЕРС з К виражається рівнянням

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ок}}^{\circ} - E_{\text{ред}}^{\circ}) \cdot n}{0,059}.$$

Концентраційні елементи використовуються при визначенні рН і концентрацій важкорозчинних солей.

2. Паливний гальванічний елемент (електрохімічний генератор) – тут використовується процес окиснення деяких видів палива для безпосереднього отримання електричної енергії. Основною перевагою таких пристроїв є принципова можливість досягнення дуже високих коефіцієнтів корисної дії (ККД) використання палив.

У лужному гідрогенно-кисневому паливному елементі (рис. 6.6.):

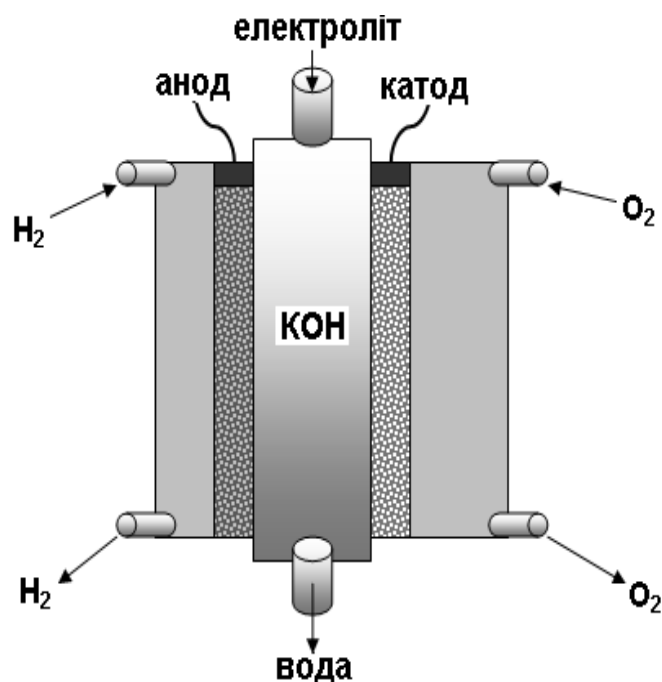
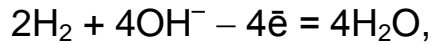


Рис. 6.6 – Схема лужного гідрогенно-кисневого паливного елемента.



де Me_1 і Me_2 – провідники першого роду (в основному срібло, метали платинової групи і деякі інші), які одночасно можуть виконувати роль каталізаторів електродних процесів і токовідводів.

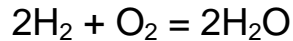
На аноді йде реакція



а на катоді –



Сумарний процес відповідає реакції горіння гідрогена:



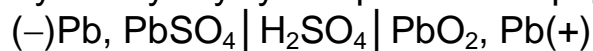
Батарея паливних елементів з пристроями для підведення палива і окиснювача, виведення продуктів реакції, підтримки і регулювання температури, називається *електрохімічним генератором*. Гідрогенно-окисногенні генератори застосовуються на космічних кораблях. Вони забезпечують космічний корабель і космонавтів не лише енергією, але і водою, що є продуктом реакції в паливному елементі.

3. Акумулятори – так називають *зворотні гальванічні елементи багаторазової дії*. При пропусканні крізь них електричного струму (зарядці) накопичується хімічна енергія, яка при роботі акумулятора (розрядці) віддається споживачеві у вигляді електричної енергії.

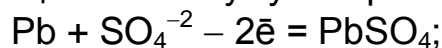
Найбільш поширено два види акумуляторів: *кислотні* і *лужні*.

Анод зарядженого *свинцевого* (кислотного) *акумулятора* складається з свинцю; катод – з діоксиду свинцю. Металевий тип провідності PbO_2 робить його придатним для використання у якості електрода. Електролітом служить розчин H_2SO_4 (32-39 %), в якому $PbSO_4$ і PbO_2 малорозчинні.

Електрохімічну схему акумулятора можна представити так:



Анодний процес працюючого акумулятора:



катодний процес – $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{-2} + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$.

Таким чином, в свинцевому акумуляторі здійснюється зворотна окисно-відновна реакція:



При зарядці протікає зворотна реакція і електроди міняють свої функції: катод стає анодом, а анод – катодом. ЕРС свинцевого акумулятора залежить від відношення активності кислоти і води:

$$E = 2,041 + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}.$$

В процесі роботи акумулятора концентрація кислоти падає, а отже, падає і ЕРС. Коли ЕРС досягає 1,85 В, акумулятор вважається таким, що розрядився. При нижчій ЕРС пластини покриваються тонким шаром PbSO₄ і акумулятор розряджається незворотно.

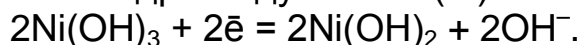
У зарядженому лужному – залізо-нікелевому акумуляторі анодом служить залізо; катодом – гідроксид нікелю (III), електроліт – 20%-й розчин КОН:



При роботі акумулятора на аноді проходить окиснення заліза:



на катоді – відновлення гідроксиду нікелю (III):



Сумарна реакція процесу:

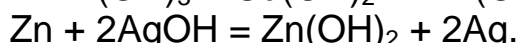


В рівнянні Нернста для даного акумулятора під знаком логарифма стоять не концентрації, а *добутки розчинності* (ДР) тих важкорозчинних речовин, що беруть участь в цій реакції:

$$E = 0,929 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{\text{ДР}_{\text{Ni}(\text{OH})_3}^2}{\text{ДР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^2 \cdot \text{ДР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^2}.$$

Таким чином, ЕРС лужного акумулятора не залежить від концентрації лугу, оскільки у вираз під знак логарифма входять постійні величини.

Аналогічно працюють лужні кадмій-нікелевий та срібно-цинковий акумулятори:



Лекція 22

6.7 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

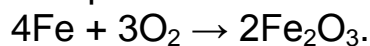
Корозією (від лат. *corrosio* – роз'їдання) називається процес спонтанного руйнування матеріалів під дією зовнішнього середовища.

Корозії підвладні практично всі конструкційні матеріали, але особливо великий економічний збиток приносить корозія металів і їх сплавів. В результаті корозії в світі втрачається до 10% металу, що виплавляється. Тому захист від корозійного руйнування матеріалів є однією з найважливіших екологічних проблем людства.

У основі корозійних процесів лежать окисно-відновні реакції металів з навколишнім середовищем, що супроводжуються переходом металів в більш термодинамічне стійкий стан. Тому, корозію можна розглядати як прояв спонтанної здатності металів повертатися в окиснені форми.

Головними факторами, що викликають корозію, є дія: атмосферного повітря, вологого підґрунтя, агресивних газів; води і водних розчинів та агресивного хімічного середовища. Розрізняють хімічну, біохімічну і електрохімічну корозію.

Хімічну корозію металів викликають сухі гази й рідини, які не мають характеру електролітів, наприклад органічні сполуки або розчини неорганічних речовин в органічних розчинниках. Хімічна корозія також заснована на ОВР, але не супроводжується виникненням електричного струму – тут електрони безпосередньо переходять до окиснювача. Цей вид корозії протікає рівномірно по всій поверхні метала. Продукти корозії можуть утворювати на поверхні метала щільний захисний шар, що загальмовує її подальший розвиток. Наприклад, утворення окалини при взаємодії матеріалів на основі заліза при високій температурі з киснем:



В деяких випадках утворюється пористий шар, який не захищає поверхню від руйнуючого впливу середовища. У цьому разі процес корозії триває до повного руйнування матеріалу або період часу поки буде діяти агресивне середовище.

Найбільш часто на практиці зустрічається *газова корозія* металів, викликана впливом O_2 , SO_2 , H_2S , Cl , HCl , NO_3 , CO_2 , CO і H_2 .

Біохімічна корозія викликається життєдіяльністю різних мікроорганізмів. Грибки, бактерії, мікроби використовують метал як поживне середовище або виділяють продукти життєдіяльності – CO_2 , H_2S , NH_3 та органічні і неорганічні кислоти, які руйнують метал.

Майже завжди біохімічна корозія діє разом з іншими видами корозії і зазвичай розвивається в ґрунтах, застійних водах, в деякому біоорганічному середовищі.

Електрохімічна корозія – найбільш характерний вид корозійного процесу. Необхідною умовою електрохімічної корозії є контакт металу з водою або водними розчинами електролітів – тобто утворення гальванічного елемента в якому відбуваються ОВР.

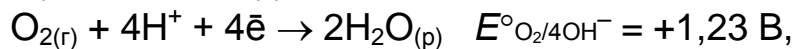
Механізм електрохімічної корозії залежить від структури метала, а так само від типа електроліта.

Розглянемо, наприклад, процес корозії заліза у вологій атмосфері (конденсат, дощова вода і т.д.). В електрохімічному ряді напруги залізо розташоване вище, ніж водень і кисень, тому залізо здатне виступати як відновник, тобто в якості анода.

На першій стадії корозії відбувається окиснення метала:



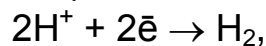
При $\text{pH} > 7$ (лужне середовище) корозія відбувається за механізмом *кисневої деполяризації*. Тут поляризацію гальванічного елемента знижують молекули атмосферного кисню, тобто катодна реакція має вигляд:



а продуктами корозії є гідроксиди, що за підсумком можна передати реакцією:



Якщо $\text{pH} < 7$ (кисле середовище), корозія відбувається за так званою *водневою деполяризацією*:

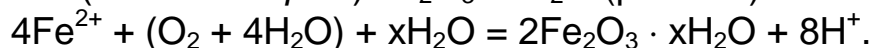


в результаті концентрація гідроген-іонів знижується, а продуктами корозії стають гідроген і яка-небудь кисла сіль, наприклад $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.

Швидкість корозії істотно залежить від pH електроліта. Підвищення pH (низька концентрація гідроген-іонів) призводить до уповільнення корозії, оскільки відновлення O_2 з H_2O сповільнюється.

При $\text{pH} = 9 - 10$ корозія заліза практично припиняється.

Друга стадія корозії відповідає реакції утворення гідратованого оксиду заліза (так званої *іржи*) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6.7):



Цей гідратований оксид діє на процес корозії як автокаталізатор – спочатку реакція повільна, але в міру утворення продуктів (іржі і гідроген-іонів) значно прискорюється.

Поверхня реальних металів і сплавів зазвичай неоднорідна і містить значні кількості домішок (карбон, метали – магній, цинк, олово та ін.), тому окремі її ділянки розрізняються по електродному потенціалу. Внаслідок цього на поверхні металу утворюється безліч мікрогальванічних пар, електролітом в яких є атмосферна волога.

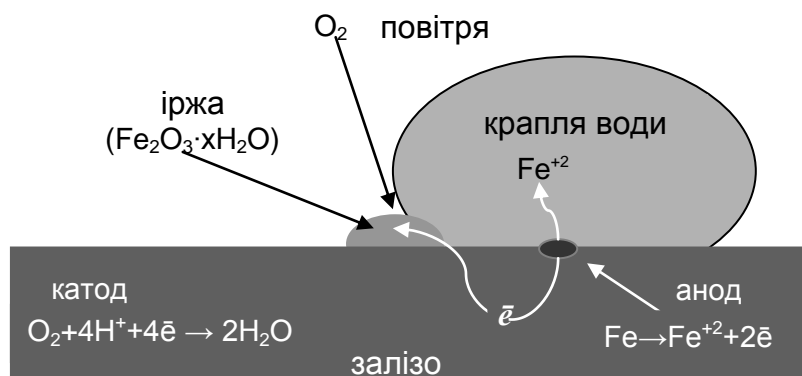


Рис. 6.7 – Корозія заліза киснем повітря, розчиненим у воді

Корозія (а саме, процес окиснення металу) відбувається на тих ділянках поверхні металу, що мають більш негативний потенціал.

6.8 ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

Захист від корозії конструкційних матеріалів в агресивному середовищі заснований на:

- 1) підвищенні корозійної стійкості самого матеріалу;
- 2) зниженні агресивності середовища;
- 3) запобіганні контакту матеріалу з середовищем за допомогою ізолюючого покриття;
- 4) регулюванні електродного потенціалу виробу, що захищається в даному середовищі.

6.8.1 МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ

Для підвищення корозійної стійкості без погіршення механічних характеристик залізо легують іншими металами, наприклад, хромом. При легуванні значною кількістю хрому, а інколи і нікелем отримують неіржавіючі сталі. Найбільшою стійкістю до корозії володіють аустенітні сталі. Вони стійкі до дії повітря, розчинів азотної і багатьох органічних кислот, сірчаної кислоти в деякому інтервалі концентрацій, сірчистої кислоти і лугів.

У практиці захисту металів від корозії широко використовують електрохімічні методи покриття їх плівкою корозійностійких металів: Sn, Zn, Cr, Ni, Cd і ін. Але плівка, наприклад з олова (рис. 6.8), захищає від корозії поки захисний шар непошкоджений.

Поява в ньому тріщин і подряпин сприяє проникненню вологи і повітря до поверхні заліза, і процес корозії поновлюється, причому в разі олов'яного покриття він навіть прискорюється, оскільки олово служить катодом в електрохімічному процесі.

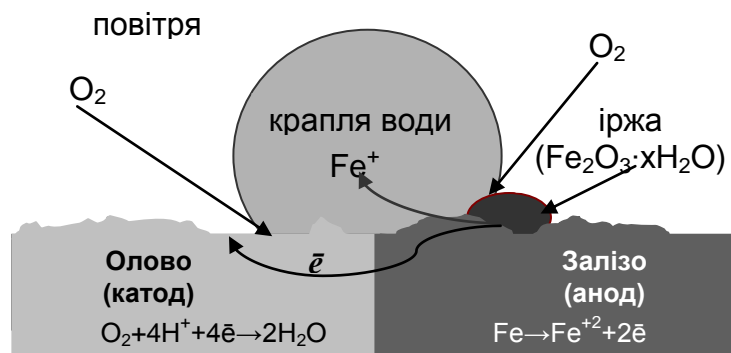


Рис. 6.8 – Корозія при порушенні катодного захисту з «білої жерсті»

Оцинковане залізо поводиться інакше. Оскільки цинк в парі з залізом виконує роль анода, то його захисна функція зберігається і при порушенні цинкового покриття (рис. 6.9).

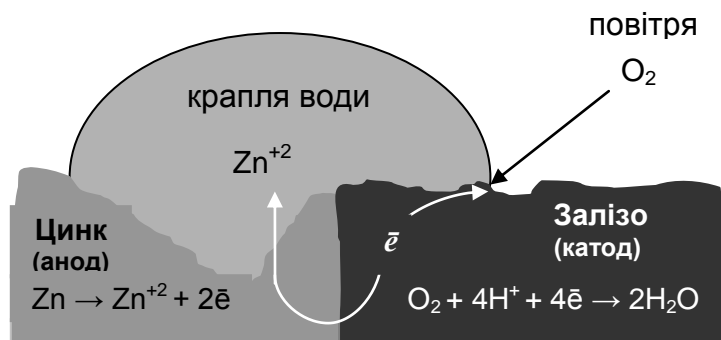


Рис. 6.9 – Корозія при порушенні плівки анодного захисту

Хромові покриття декоративні і, завдяки високій здатності хрому пасивуватися, можуть володіти високою захисною здатністю, але, як правило, мають тріщини і тому поверх них наносять нікелеві покриття.

6.8.2 МЕТОДИ ЗНИЖЕННЯ КОРОЗИЙНОЇ АКТИВНОСТІ СЕРЕДОВИЩА

Найбільш поширеним корозійним агресивним середовищем є вода, водні розчини кислот і лугів, атмосфера, ґрунт.

Агресивність водного середовища залежить від розчинених в них O_2 і CO_2 , фізичне видалення яких досягається нагрівом води при зниженому тиску або продуванням інертним газом. Для хімічного видалення, воду фільтрують крізь шар залізних або сталевих стружок; обробляють відновниками (сульфатом натрію, гіdraзином).

Ефективно знижують агресивність водного середовища невеликі добавки *інгібіторів корозії*. Вони утворюють на поверхні металу тонку захисну плівку. Взагалі механізм дії інгібіторів залежить від активної реакції середовища, тому універсальних інгібіторів немає. В кожному конкретному випадку їх треба підбирати. Наприклад, часто застосовуваний як інгібітор нітрит натрію, може використовуватись тільки в лужному середовищі й перестає бути ефективним навіть у слабкокислому середовищі. Найбільше часто застосовуються наступні інгібітори: нітрит натрію (його додають, наприклад, до холодильних соляних розчинів); фосфати й силікати натрію; біхромат натрію; різні органічні аміни, крохмаль і ін.. Широкого застосування набули органічні інгібітори, що добре адсорбуються на поверхні металів.

6.8.3 ЗАХИСНІ ІЗОЛЮЮЧІ ПОКРИТТЯ

З органічних ізолюючих покриттів, для захисту від атмосферної корозії, широко використовують лакофарбні покриття; для підземних конструкцій – покриття з вугільного пеку, бітумів, поліетилену.

Для поліпшення адгезії проводиться підготовка поверхні під покриття: ретельне (механічна або хімічна) очищення від бруду і

продуктів корозії; спеціальна хімічна або електрохімічна обробка (фосфатування, хромування, анодування).

Вживання замість натуральних мастил сучасних синтетичних матеріалів дозволяє збільшити термін служби покриття в 3-5 разів.

6.8.4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ЗАХИСТ

Цей вид захисту заснований на характерній залежності швидкості корозійних процесів від електродного потенціалу металу.

Катодний захист зазвичай застосовується в нейтральному середовищі, коли корозія протікає з кисневою деполяризацією, і в умовах підвищеної катодної поляризації металу.

Існують два варіанти катодного захисту:

1. *захист з накладеним струмом* – тут необхідний зсув електродного потенціалу досягається шляхом катодної поляризації, за допомогою зовнішнього джерела струму і допоміжних інертних анодів;

2. *гальванічний захист* – здійснюється за допомогою контакту з масивними електродами з більш електронегативного металу, який розчиняючись під дією середовища, забезпечує протікання катодного струму до конструкції, що захищають (рис. 6.10.).

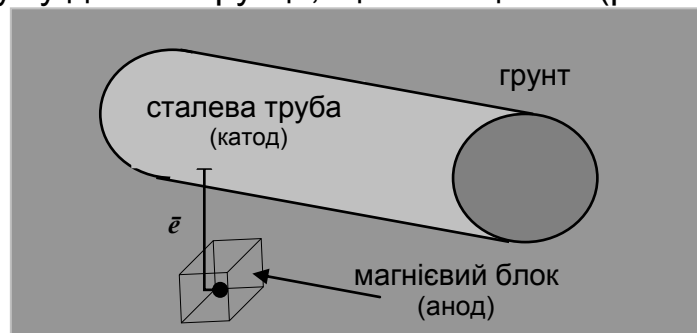


Рис. 6.10 – Катодний захист підземного трубопроводу

Лекція 23

6.9 ЕЛЕКТРОЛІЗ

При пропусканні постійного електричного струму крізь розчин (розплав) електроліту на електродах відбувається *перетворення електричної енергії в хімічну* – такий процес має назву *електроліз*.

Відзначимо, що *електроліт* – це така рідина, що проводить електричний струму, завдяки спрямованому пересуванню іонів. Електролітом може бути розплавлена сіль, або водний розчин якої-небудь кислоти, основи, солі.

Електричний струм підводиться до електроліту за допомогою *електродів* – дрітчастих провідників, металевих стрижнів або пластин, що здійснюють електричний контакт з електролітом. Перехід зарядів крізь межу розділу фаз (*електрод – електроліт*)

здійснюється за рахунок хімічних змін, що має місце у межах подвійного електричного шару.

Електроліз відбувається у *електролізері* (електролітичній ванні) – ємкості наповненої електролітом. В електроліт занурено два електроди, що приєднані до джерела постійного струму – до негативного полюсу – *катод*; позитивного – *анод*.

Схематично процес електролізу зображено на рис. 6.11.

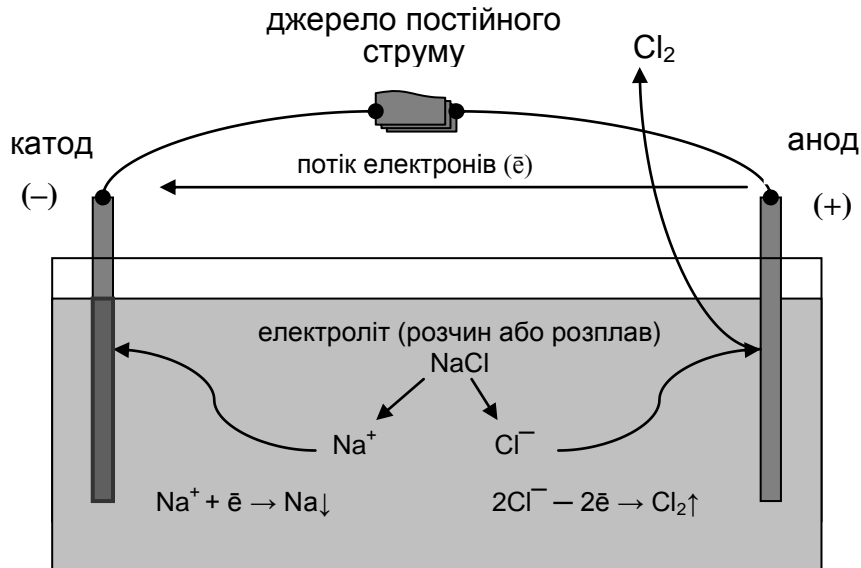


Рис. 6.11 – Схема процесу електролізу

6.9.1 ІОННА ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ

Згідно з цією теорією, проходження постійного електричного струму крізь електроліт здійснюється за допомогою іонів. На електродах відбувається розрядка іонів. Катод передає електрони катіонам; анод приймає електрони від аніонів.

Отже, електроліз – це окисно-відновний процес, в якому на електродах перебігають напівреакції ОВР.

Відзначимо, що напівреакції, які протікають на аноді й катоді визначаються, у кожній конкретній системі, полярністю джерела струму в зовнішньому електричному ланцюзі.

Негативний полюс зовнішнього джерела струму (батареї) постачає електрони одному з електродів електролітичної комірки. Цей негативно заряджений електрод здатен притягувати катіони – катод може викликати тільки таку електродну реакцію, в якій відбувається споживання електронів. Тобто, на катоді завжди здійснюються відновні процеси. На іншому електроді, електрони перетікають з електролітичної комірки назад – в зовнішній ланцюг. Це робить електрод позитивним, таким що притягує аніони, – анодом. На аноді завжди відбуваються реакції окиснення, що супроводжуються віддачею електронів.

6.9.2 ВИБІРКОВИЙ РОЗРЯД ІОНІВ

Водний розчин будь-якого електроліту містить аніони і катіони не одного, а двох або декількох видів. Наприклад, водний розчин хлориду калію містить два аніони: Cl^- і OH^- й два катіони – K^+ і H^+ (точніше, H_3O^+).

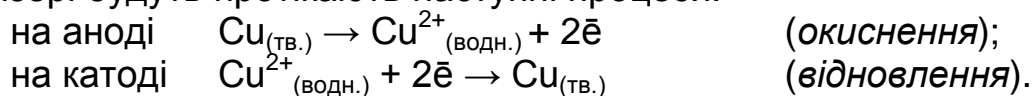
Послідовність, в якій іони різних видів розряджаються на електродах, визначається цілою низкою чинників, у тому числі *хімічною природою електрода, станом електроліта, електродним потенціалом* кожного конкретного іона. Розглянемо ці фактори.

6.9.2.1 ХІМІЧНА ПРИРОДА ЕЛЕКТРОДА

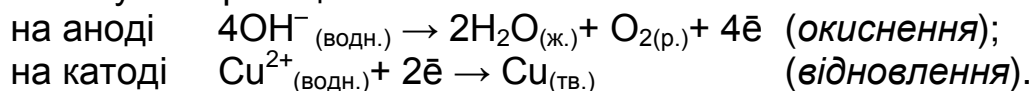
Залежно від хімічної природи матеріалу, з якого виготовлені електроди, вони можуть бути *інертними* або *активними*. Електроди, які знаходячись у контакті з електролітом крізь який пропускають електричний струм, не вступають в хімічні реакції, називають *інертними електродами*. До таких належать графіт і платина.

Розглянемо електроліз водного розчину сульфату міді (II), залежно від того, які електроди використовуються.

При використанні активних, наприклад, мідних електродів в електролізері будуть протікають наступні процеси:



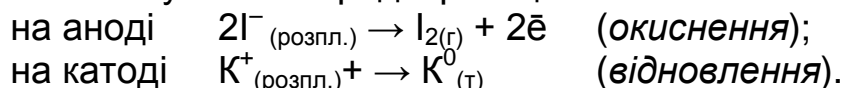
Використання інертних графітових електродів обумовлює протікання наступних реакцій:



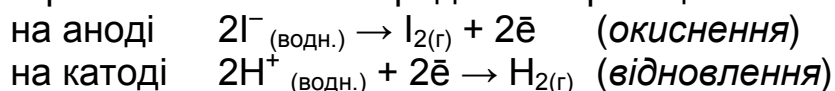
6.9.2.2 СТАН ЕЛЕКТРОЛІТА

Напівреакції, які протікають на тому або іншому електроді, залежать від того, чи знаходиться електроліт в розплавленому стані або ж у вигляді водного розчину. В останньому випадку, хід реакції буде залежать ще і від концентрації розчину.

Наприклад, при електролізі розплавленого йодиду калію відбуваються наступні електродні реакції:



Дещо інше маємо при електролізі водного розчину йодиду калію. Тут протікають такі електродні напівреакції:



6.9.2.3 ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ІОНА

Електродні потенціали мають позитивний або негативний знак. Який саме – визначають за відношенням його до потенціала гідрогена, прийнятого за нуль. Чим активніше метал, тим меншим буде його електродний потенціал (*велика негативна величина*).

Електрохімічний ряд напруги металів має наступний вигляд:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Sn, Pb, **H**, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

У ряді напруги, ті метали що з права від гідрогена, мають позитивні електродні потенціали – це *пасивні* метали. Лівіше гідрогену розташовані метали які мають електродні потенціали менші нуля – це *активні* метали. Самий активний з металів літій має найменший електродний потенціал (–3,03 В).

Чим активніше метал (*чим менший він має стандартний потенціал*), тим важче він відновлюється при електролізі (табл. 6.2).

Залежно від величин стандартних потенціалів металів, при електролізі розчину, що містить їх суміш, можливі декілька варіантів:

1. катіони металів зі стандартним потенціалом більшим, ніж у гідрогену (див., від Cu до Au), при електролізі практично повністю відновлюються на катоді;
2. катіони металів від Li до Al *не відновлюються* на катоді, замість них йде відновлення молекул води;
3. катіони металів від Al до H відновлюються на катоді одночасно з молекулами води.

В табл. 6.2. також наведена відносна легкість розряду аніонів на аноді. Тут слід відзначити таку особливість, у водних розчинах, які містять великі за розміром іони (такі, наприклад, як сульфат-іон), переважно розряджаються гідроксильні іони (OH⁻) – тобто окиснення води.

Таблиця 6.2 – ВІДНОСНА ЛЕГКІСТЬ РОЗРЯДУ КАТІОНІВ І АНІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Зростання легкості розряду:	
катіонів	аніонів
K ⁺	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	NO ₃ ⁻
Mg ²⁺	Cl ⁻
Al ³⁺	OH ⁻
Zn ²⁺	I ⁻
Fe ²⁺	
Pb ²⁺	
H ⁺	
Cu ²⁺	
Ag ⁺	

6.9.3 ЯВИЩЕ ПОЛЯРИЗАЦІЇ І ПЕРЕНАПРУЖЕННЯ

Розглянемо електролізер з однаковими по активності металічними електродами. До моменту підключення зовнішнього джерела постійного струму (батареї) на таких електродах будуть проходити рівноважні ОВР:



ЕРС такої системи дорівнює нулю. У момент підключення батареї, на електрод підключений до негативного полюса почнуть надходити електрони; *знизиться потенціал* електрода і він буде притягати з розчину катіони. У ОВР полегшиться відновна й утрудниться окисна реакція. Тобто, розглянутий електрод стане виконувати функцію *катода*. При цьому, з електрода, підключеного до позитивного полюса, частина електронів підуть у батарею. *Підвищиться потенціал* електрода, з розчину до нього будуть притягатися аніони й існуюча тут рівноважна ОВР зміститься у бік реакції окиснення. Електрод буде виконувати функцію *анода*.

Відхилення потенціалів електродів від рівноважних значень, що відбувається при проходженні крізь електролізер електричного струму, називається *поляризацією електродів*. Ступінь виразності цього явища залежить від *струму обміну* на електроді, рівному кількості електрики, що проходить через електрод в одну секунду за рахунок реакції окиснення або відновлення.

Більш сильно поляризується, тобто сильніше змінює свій потенціал, електрод з малим струмом обміну. Тут ОВР, що протікають на електроді, слабкі й не можуть компенсувати зміну потенціалу, викликану протіканням струму. Навпаки, потенціал електрода з більшим струмом обміну мало міняється від дії струму.

Кількісно явище поляризації характеризується величиною *перенапруги на електроді*, яка дорівнює різниці рівноважного електродного потенціала (до моменту підключення батареї) і електродного потенціала при певному струмі.

Перенапруга металів (напруга при якій зачинається виділення металу на електроді) звичайно незначна, але велика для газів.

Так, велика перенапруга гідрогена пояснює можливість електролітичного виділення з водних розчинів активних металів (що знаходяться у ряді напруг зліва від гідрогена).

Швидкість електролізу залежить від сили струму, що проходить крізь розчин електроліту, а струм зростає (у відомих межах) при підвищенні перенапруження.

Вихід реакцій, які відбуваються при електролізі, визначається законами Фарадея.

6.9.4 ЗАКОНИ ЕЛЕКТРОЛІЗА ФАРАДЕЯ

Ці закони визначають співвідношення між масою продукту, що утворюється на електроді, і кількістю електрики (електричних зарядів), яка пройшла крізь електроліт.

6.9.4.1 ПЕРШИЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ

Маса речовини, що утворюється при електролізі на електроді, пропорційна кількості пропущеної електрики.

Кількісною мірою електричного заряду є одиниця *фарадей*. Фарадей – це заряд, який несе на собі один моль електронів або один моль однозарядних іонів. Фарадей позначають буквою F :

$$F = \frac{e \cdot N_A}{3 \cdot 10^9} = \frac{4,802 \cdot 10^{-10} \cdot 6,022 \cdot 10^{26}}{3 \cdot 10^9} = 96492 \text{ Кл,}$$

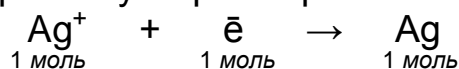
де e – заряд електрона, який дорівнює $4,802 \cdot 10^{-10}$ електростатичних одиниць;

$3 \cdot 10^9$ – число електростатичних одиниць в одному кулоні;

N_A – число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), $6,022 \cdot 10^{26}$ – число структурних одиниць в одному кілограм-моль будь-якої речовини.

Таким чином: 1 фарадей (F) = 96500 Кл/моль = заряду 1 моль електронів = сумарному заряду $6,022 \cdot 10^{23}$ електронів.

Для прикладу розгледимо розряд іонів срібла на катоді під час процесу електролізу розчину нітрата срібла:

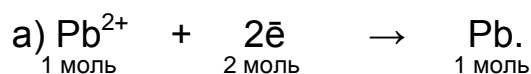


Отже, електричний заряд в $1F$ (один моль електронів) розряджає 1 моль іонів срібла, внаслідок чого утворюється 1 моль атомів срібла. Тобто, згідно першого закону Фарадея, пропускання заряду в $2F$ приведе до утворення 2 моль атомів срібла; $3F$ – 3 моль атомів срібла і так далі.

6.9.4.2 ДРУГИЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ

Для розряду одного моль якого-небудь іона на електроді необхідно пропустити крізь електроліт таке число фарадеїв заряду, яке дорівнює числу елементарних зарядів на цьому іоні.

Приклади:



З рівняння даної напівреакції виходить, що для розряду одного моль іонів свинцю (II) на катоді крізь нього необхідно пропустити $2F$

заряду (2 моль електронів).



Тут для отримання одного моль молекул броду в результаті розряду двох моль іонів броду на аноді крізь нього необхідно пропустити 2 фарадея заряду.

Таким чином, маси різних речовин, що виділяється або розчиняється однією і тією ж кількістю електрики, пропорційні їх *хімічним еквівалентам*.

В принципі обидва закони Фарадея повинні строго виконуватися, але в деяких випадках можливі порушення, обумовлені побічними реакціями.

6.9.4.3 ОБ'ЄДНАНИЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ

Розглянуті закони Фарадея можна об'єднати в один:

кількість речовини, що виділяється при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла крізь електроліт і хімічному еквіваленту даної речовини.

Об'єднаний закон Фарадея можна представити наступною формулою:

$$m = \frac{E_{\text{речов.}} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{E_{\text{речов.}} \cdot q}{F},$$

де m – кількість речовини, що виділяється на електроді в процесі електролізу, кг;

$E_{\text{речов.}}$ – кілограм-еквівалент даної речовини;

I – сила струму, А;

τ – тривалість електролізу, годин;

$q = I \cdot \tau$ – кількість електрики, що пройшла крізь електроліт, Кл.

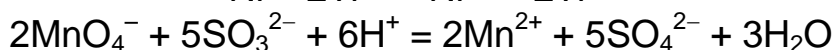
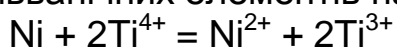
Необхідно зауважити, процеси, що відбуваються у гальванічних елементах також підлягають законам Фарадея. Це означає, що, наприклад, 9 г Al, 7 г Li або 1 г водороду можуть генерувати 96500 Кл електрики, якщо вони є анодами гальванічних елементів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Напишіть електрохімічні рівняння реакцій, які відбуваються на електродах гальванічного елементу, що має схему:



1. До першого питання – де тут анод, а де катод? На якому електроді відбувається процес окиснення, а на якому процес відновлення?
2. Як визначити потенціал окремого електрода?
3. Які типи електродів ви знаєте?
4. Які ви знаєте електроди порівняння?
5. Складіть схеми гальванічних елементів на основі реакцій:



6. До попереднього питання – напишіть рівняння Нернста для цих елементів. Визначте величину константи рівноваги цих реакцій.
7. Користуючись таблицею стандартних окисно-відновних потенціалів складіть гальванічний елемент з ЕРС, рівною 1,2 В.
8. До попереднього питання – приведіть схему цього елементу. Напишіть рівняння реакції, що відбувається в цьому елементі, і рівняння Нернста для цього елемента.
9. У якому напрямі протікатиме реакція в елементі:



якщо: $a_{\text{Ni}^{2+}} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $a_{\text{Sn}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$?

10. На чому заснований принцип роботи концентраційних гальванічних елементів?
11. На чому заснований принцип роботи паливних елементів?
12. До 10, 11 – чим вони відрізняються від інших хімічних джерел струму?
13. Напишіть рівняння напівреакцій, що відбуваються на у лужному кадмій-нікелевому акумуляторі при його роботі і зарядці.
14. Напишіть рівняння Нернста для лужного срібно-цинкового акумулятора.
15. Поясніть, що таке електрохімічний еквівалент.
16. Розберіть схему процесів та поясніть, що відбувається при електролізі водного розчину хлориду натрію.

Тема VII. ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Колоїдна хімія (від греч. *kolla* – *клей*, *eidos* – *вид*) – наука, що вивчає склад, внутрішню будову і перетворення дисперсних систем, а також їх характерні властивості, пов'язані з поверхневими явищами на межі поділу фаз.

Колоїдна хімія виникла як розділ фізичної хімії. Вона почала оформлятися в самостійну науку в 60-ті роки ХХ ст. Предметом вивчення сучасної колоїдної хімії, є – суспензії, емульсії, піни, аерозолі, ВМС, розчини поверхнево-активних речовин (ПАР). Сучасна колоїдна хімія – це наука про фізико-хімію дисперсних систем і поверхневі явища. Її інколи називають дисперсологією (від лат. *dispersio* – розсіювання).

Сучасна колоїдна хімія розробляє наукові принципи технології будівельних матеріалів, буріння гірських порід, механічної обробки металів і багато інших наукових і народногосподарських, у тому числі, і екологічних проблем. Разом з фізичною і біологічною хімією вона складає основу вчення про виникнення і розвиток життя.

Основоположником вітчизняної колоїдної хімії є професор Київського університету І. Г. Борцов (1833-1878 рр.). Він детально вивчив властивості кристалоїдів і колоїдів – підсумки своєї багатолітньої роботи виклав в монографії «Про властивості і будову колоїдів, що беруть участь в утворенні рослинних і тваринних організмів». Борцов визначив властивості колоїдних частинок, показав значення води в їхньому існуванні, довів, що між колоїдами і кристалоїдами не існує різкої грані, висловив думку, що є тісний зв'язок між поверхнею колоїдної частинки і розчинником, розкрив значення колоїдів в походженні і існуванні живої матерії.

Значущість нової науки була оцінена передовими хіміками. Так, Д. І. Менделєєв в підручнику «Основи хімії» відзначав: «...вопросы коллоидной химии должны стать передовыми и такими, что могут иметь большое значение во всей физике и химии». Він вважав, що грані між колоїдами і кристалоїдами провести не можна.

Багато зробили для розвитку колоїдної хімії радянські учені. Так, І. А. Ребіндером (1896-1972 рр.) і його школою виконані фундаментальні роботи з фізико-хімічної кінетики поверхневих явищ і механіки дисперсних систем, створені наукові основи сучасної технології мінеральних терпких, будівельних, полімерних і композиційних матеріалів.

А. Н. Фрумкіним (1895-1976 рр.) виконані крупні дослідження з кінетики і механізму електрохімічних процесів, розвинені уявлення

про будову подвійного електричного шару на межі метал – розчин.

В. А. Каргіним (1907-1969 рр.) і його школою вивчені властивості полімерів, розроблені методи їх отримання і встановлені закономірності будови і властивостей полімерів.

Б. В. Дерягіним і його школою здійснені дослідження з вивчення поверхневих явищ (тонким шарам, адгезії, зовнішньому тертю і ін.).

В наші дні колоїдна хімія успішно вирішує багато теоретичних і практичних завдань, поставлених перед нею.

Основним завданням колоїдної хімії є встановлення законів, керуючих процесами виникнення, існування і перетворення колоїдних систем. Ці процеси пов'язані з походженням життя на Землі, її розвитком і змінами, які протікають під впливом різних факторів зовнішнього середовища. Природа, що оточує людину, є сукупністю грубодисперсних і колоїднодисперсних систем. Колоїдна хімія розробляє наукові аспекти технологічних процесів, в основі яких лежать дисперсні системи: у технології пластмас, каучуку, гуми, силікатів, синтетичних волокон, лакофарбних виробів, пестицидів, ПАР у складі миючих і чистячих засобів, емульгаторів і змащувальних мастил.

Природні тіла – живі організми, гідро- і атмосфера, земна кора, надра – все це дисперсні системи. У біології, медицині і тваринництві використовуються методи колоїдної хімії. Ферменти, гормони, антибіотики, антитіла і токсини отримують також за методами колоїдної хімії.

Маючи в якості об'єкти дослідження в основному реальні речовини і матеріали, колоїдна хімія завершує загальнохімічну освіту фахівця. В той же час вона є прикордонною областю знання, яка об'єднує фізичну хімію і фізику поверхневих явищ і дисперсних систем.

Результати досліджень з колоїдної хімії публікуються в таких журналах як «Теоретичні основи хімічної технології», «Успіхи колоїдної хімії» та ін.

7.1 ОЗНАКИ ОБ'ЄКТІВ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

До об'єктів колоїдної хімії – дисперсних систем – відносять не лише класичні золи і гелі, але і різні технічні суспензії і емульсії, пасти і мастила, фарби, порошки, полікристалічні і пористі тіла, плівки і піни, аерозолі, природні дисперсні системи, такі, як нафта і вугілля, торф, ґрунти, гірські породи, хмари і тумани, живі клітини.

Для об'єктів колоїдної хімії характерні дві спільні ознаки: *гетерогенність* і *дисперсність*. Ці ознаки були виділені одним з

основоположників вітчизняної колоїдної хімії Н. П. Пісковим ще на початку тридцятих років минулого століття. Виділення цих ознак повністю відповідає сучасному уявленню про об'єкти колоїдної хімії. Всі особливі властивості, характерні для об'єктів колоїдної хімії, є функціями або наслідком гетерогенності і дисперсності.

Гетерогенність, або багатофазність, виступає в колоїдній хімії як ознака, що вказує на наявність міжфазної поверхні, поверхневого шару – основного об'єкту цієї науки. Колоїдна наука концентрує увагу насамперед на процесах і явищах, які відбуваються на міжфазних границях, в приграничних шарах.

Таким чином, гетерогенність – найважливіша ознака об'єктів колоїдної хімії. У підручнику «Фізико-хімічні основи колоїдної науки» (1934 р.) Пісков писав: «...колоїдна система – є система гетерогенна, тобто багатофазна. З цією багатофазністю колоїдних систем і з фактом існування в них поверхні поділу пов'язані всі найістотніші і найхарактерніші властивості колоїдів. Тому все ті явища і закономірності, які мають місце на поверхні поділу фаз, набувають для нас особливо важливого значення, а отже, вимагають спеціального вивчення...».

Дисперсність (роздробленість) – друга ознака об'єктів колоїдної науки. Вона визначається розмірами тіла за трьома його вимірами. Із зростанням дисперсності (зменшенням розміру часток) збільшується роль поверхневих явищ в системі, тобто сильніше виявляється специфіка гетерогенних дисперсних (колоїдних) систем. Проте якщо гетерогенність є універсальною ознакою, оскільки будь-яка багатофазна система в принципі може бути об'єктом колоїдної хімії (наприклад, її міжфазна поверхня), то одна тільки дисперсність без гетерогенності не може визначити належність конкретного об'єкту до колоїдної хімії. Наприклад, дійсні розчини є дисперсією розчиненої речовини в розчиннику, але не є колоїдною системою – тут нема межі поділу фаз.

7.2 КЛАСИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

7.2.1 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА СТУПЕНЕМ ДИСПЕРСНОСТІ

Дисперсії речовин можуть мати саму різну форму: сферичну, циліндричну, прямокутну, а частіше неправильну.

Для простоти і наочності у табл. 7.1. показано утворення дисперсій при зменшенні розмірів куба за трьома його осями.

Мірою роздрібненості речовини прийнятий *ступінь дисперсності* σ – величина, зворотна розміру частинки (a).

Таблиця 7.1 – ЗМІНА ПИТОМІЙ ПОВЕРХНІ 1 СМ³ РЕЧОВИНИ ПРИ ДРІБНЕННІ

Довжина грані кубика	Число кубиків	Питома поверхня
1 см	1	6 (см ²)
1·10 ⁻¹ (1 мм)	1·10 ³	60
1·10 ⁻³	1·10 ⁹	6·10 ³
1·10 ⁻⁵ (0,1 мкм)	1·10 ¹⁶	6·10 ⁵ (60 м ²)
1·10 ⁻⁷ (1 нм)	1·10 ²¹	6·10 ⁷ (6000 м ²)

Наприклад, для частинок розміром $a = 1$ нм, ступінь дисперсності $\bar{d} = 1 : 10^{-9} = 10^9 \text{ м}^{-1}$.

Зручно користуватися *показником дисперсності* $\rho\bar{d}$:

$$\rho\bar{d} = \lg\bar{d} = -\lg a.$$

Для нашого прикладу $\rho\bar{d} = 9$. З метою класифікації дисперсних систем В. Оствальд (1910 р.) запропонував шкалу дисперсності:

$\rho\bar{d}$	3 4 5 6	7 8 9	10
Системи	<i>Грубо-дисперсні</i>	<i>Колоїднодисперсні</i>	<i>Молекулярно-дисперсні</i>

До грубодисперсних систем (розмір частинок більше $5 \cdot 10^{-7}$ м) відносяться суспензії, емульсії, пил, порошки, частинки яких не проходять крізь паперовий фільтр, видимі під мікроскопом, осідають в рідкому або газоподібному середовищі.

З другого боку шкали розташовуються молекулярно-дисперсні системи, що абсолютно прозорі, такі, що повністю зберігаються при тривалому стоянні.

Колоїднодисперсні системи не володіють ознаками грубодисперсних і молекулярно-дисперсних систем, вони характеризуються проміжними властивостями. Так, колоїдні частинки не проникають крізь напівпроникні плівки, але вільно фільтруються крізь паперовий фільтр. Вони *опалесцирують*, але можуть здаватися прозорими при розгляді в минаючому світлі, при бічному ж освітленні каламутність легко встановлюється. Колоїдні частинки не видно під звичайним мікроскопом, проте, їх можна виявити при бічному освітленні в ультрамікроскопі.

Число N частинок дисперсної фази, що мають форму куба, спільним об'ємом 1 м^3 визначається об'ємом однієї частинки v :

$$N = 1/v = 1/a^3 = \bar{d}^3.$$

Так, в 1 м^3 дисперсної фази міститься 10^9 частинок діаметром 1 мм або 10^{24} частинок діаметром 10 нм. Розмір частинок визначає іншу дуже важливу характеристику дисперсної системи – *питому*

поверхню $S_{\text{пит}}$ – сумарну поверхню 1 м³ дисперсної фази:

$$S_{\text{пит}} = S/V = s/v, (\text{м}^{-1})$$

де S і V – сумарна поверхня і об'єм дисперсної фази;

s і v – поверхня і об'єм однієї частинки.

Однакова розмірність питомої поверхні і ступеня дисперсності указує на тісний зв'язок між цими величинами.

7.2.2 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА АГРЕГАТНИМ СТАНОМ ФАЗ

В. Оствальд запропонував класифікувати колоїдні системи за трьома основними типами з підрозділом кожного типу на класи по трьом агрегатним станам дисперсної фази. Для цього він позначив стан фаз: Т – тверда, Р – рідка і Г – газоподібна, а дисперсні системи – як дріб, де чисельник – дисперсна фаза, а знаменник – дисперсійне середовище.

Тип системи за дисперсійним середовищем	Клас за дисперсною фазою		Приклади систем
	дисперсна фаза	символ	
Аерозолі (Г)	– Рідка Тверда	– Р/Г Т/Г	– Туман Дим, пил
Ліозолі (Р)	Газова Рідка Тверда	Г/Р Р ₁ /Р ₂ Т/Р	Піна Емульсія Суспензія
Тверді золи (Т)	Газова Рідка Тверда	Г/Т Р/Т Т/Т	Ксерогелі Капілярні системи Сплави

У газоподібній дисперсній системі (аерозолі) можуть міститися тверді (Т/Г) або рідкі (Р/Г) частинки, суміші ж будь-яких газів є молекулярно-дисперсними системами. Інколи система одночасно містить і тверді, і рідкі частинки, що найчастіше утворюються при викиді промислових димів в атмосферу; таке утворення називається *смогом*.

Системи з рідким дисперсійним середовищем (*ліозолі*) поширені найбільше і мають особливо важливе практичне значення. Це суспензії і золи, типовими прикладами яких є води Світового океану, пігментні лакофарбні матеріали, глинисті пасти і т.д. Дисперсії Р₁/Р₂ утворюються з взаємно нерозчинних або малорозчинних рідин і називаються *емульсіями* (молоко, харчові і парфумерні креми, сирова нафта і ін.). Дисперсії Г/Р називаються *пінами*. Слід розрізняти розбавлені піни (дрібні бульбашки газу в рідині) і концентровані піни, такі, що складаються з крупних

включень бульбашок газу, розділених тонкими рідкими перегородками. Рідина в пінах завжди утворює безперервну фазу, але її частка в концентрованих пінах дуже мала і складає всього декілька відсотків. Тому піни частіше відносять до систем Р/Г.

Велике значення мають системи з твердим дисперсійним середовищем (тверді золи). До систем Т/Т відносяться мінерали, гетерогенні сплави, будівельні матеріали на основі кераміки, цементу і алебастру, кісткова тканина і ін. Найбільш екзотичні системи Р/Т – перли (дисперсія води в карбонаті кальцію) і деякі інші утворення. Системи Г/Т представлені твердими пінами (пемза, туф, пінопласт, пінобетон).

7.2.3 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ВЗАЄМОДІЄЮ ФАЗ

Ця класифікація застосовується тільки до дисперсних систем з рідким середовищем. Мікрогетерогенні системи зі слабкою взаємодією на межі поділу фаз мають назву *ліофобні*; з сильною міжфазною взаємодією – *ліофільні*. До перших відносять водні золі (гідрозолі) металів, сульфідів металів, йодиду срібла; до других – золі гідроксидів металів, кремнієвої кислоти і ін.

Гідрофільні золи можуть бути отримані з набагато вищими концентраціями, ніж гідрофобні (ті, що погано змочуються водою), вони стійкіші до дії електролітів, а осадки, отримані після їх руйнування (коагуляції), – дуже рихлі і об'ємні.

7.2.4 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ВЗАЄМОДІЄЮ МІЖ ЧАСТИНКАМИ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ

Дисперсні системи при досить високому вмісті дисперсної фази утворюють усередині дисперсійного середовища просторову структурну сітку, а деякі інші, наприклад, деревне вугілля, є високопористими тілами.

В обох випадках дисперсійне середовище і дисперсна фаза безперервні, тому такі системи названі *зв'язнодисперсними* на відміну від звичайних золів, які з цих позицій віднесені до *вільнодисперсних*. Сюди ж відносять піни і гранично концентровані емульсії. До *зв'язнодисперсних* систем відносяться всі тканини організмів, оскільки вміст клітин в них розділений клітинними мембранами. Поділ на середовище і фазу тут умовний і завжди обмовляється окремо.

Сукупність наведених тут класифікацій дозволяє досить повно охарактеризувати будь-яку дисперсну систему. Жодна окремо взята класифікація не дає такої можливості. Проте, на практиці часто використовують окремі класифікації, коли для конкретної мети визначальною є яка-небудь одна властивість дисперсної системи.

7.3 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ (ЗОЛІВ)

Колоїдні системи займають проміжне положення між дійсними розчинами і грубодисперсними системами, що обумовлює можливість їх отримання (або утворення в природних умовах) шляхом диспергування крупних частинок або конденсації молекул. Відповідно, методи отримання колоїдних систем поділяють на *диспергаційні* і *конденсаційні*.

7.3.1 ДІСПЕРГАЦІЙНІ МЕТОДИ

При диспергуванні витрачається робота на утворення нової поверхні, що супроводжується збільшенням вільної поверхневої енергії системи. Залежно від виду енергії, яка витрачається при диспергуванні речовини, диспергаційні методи отримання колоїдів підрозділяють на механічні, електричні і акустичні.

Механічне диспергування проводять, як правило, в дві стадії. Спочатку матеріал піддають грубому диспергуванню в кульових або планетарних млинах (рис. 7.1.) до частинок розміром порядком $10^{-4} - 10^{-8}$ м.

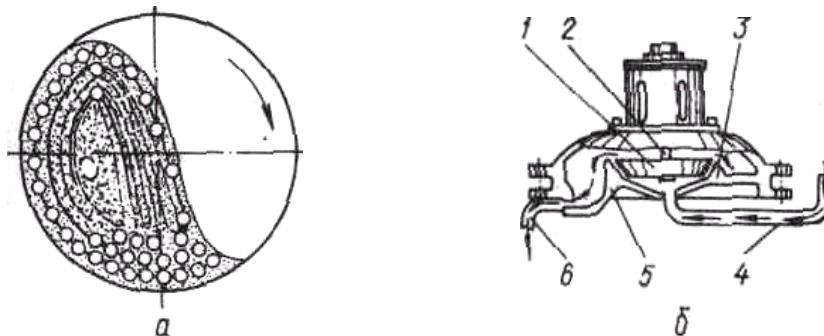


Рис. 7.1 – Схема кульового (а) і колоїдного (б) млинів:
1 – конічний диск ротора; 2 – вал ротора; 3 – статор; 4 – труба, крізь яку поступає груба суспензія; 5 – пришліфовані робочі поверхні;
6 – труба, крізь яку відводиться суспензія.

Друга стадія – тонке подрібнення, проводять при інтенсивному перетиранні матеріалу. Для цього використовують колоїдні млини – тут грубодисперсні частинки захоплюються відцентровими силами у вузький зазор між конічним ротором і статором, що швидко обертається; завдяки перетиранню утворюється високодисперсна система, яка поступає в приймач.

Процеси механічного диспергування поширені в природі. Під впливом прибою і хвиль перетирається величезна кількість мінералів прибережної смуги. Механічному подрібненню гірських порід при вивітрюванні сприяють дія вологи, різкі зміни температури, життєдіяльність різних організмів та рослин. У свій час все це

призвело до утворення осадових порід – глин, кварцових дисперсій, що послужили основою культурного шару ґрунту.

Електричні методи диспергування засновані на тому, що матеріал електродів, занурених в рідке середовище, випаровується при температурі іскрового розряду або під дією вольтової дуги. При конденсації пари речовини електродів утворюється колоїдна система. Для отримання стабільних золів, наприклад, благородних металів у воду додають стабілізатори – полімери або ПАР.

Акустичні методи засновані на використанні направленого ультразвукового поля. Диспергування відбувається в результаті кавітаційних сил. Цим методом диспергують, наприклад, азбест до первинних, дуже тонких волокон діаметром $2 \cdot 10^{-10}$ м. Метод широко застосовується для отримання високодисперсних емульсій.

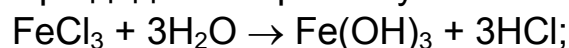
7.3.2 КОНДЕНСАЦІЙНІ МЕТОДИ

Ці методи засновані на отриманні пересичених розчинів речовини дисперсної фази в дисперсійному середовищі з подальшим виділенням його у вигляді частинок колоїдних розмірів. Конденсація включає дві стадії: 1 – утворення зародків в пересиченому розчині; 2 – зростання зародків до кристалів колоїдного розміру.

Залежно від шляху досягнення стану пересичення, конденсаційні методи підрозділяються на *фізичні* і *хімічні*.

Фізична конденсація здійснюється за фазовим переходом розчиненої речовини в нерозчинний стан. Так, наприклад, при зміні зовнішніх умов в атмосфері відбувається конденсація пари води і утворюється туман. Широко використовується *метод заміни розчинника*. Тут, дійсний розчин речовини, призначеної для утворення дисперсної фази, змішують з «нерозчинником». Суміш розчинника з «нерозчинником» (підбирають рідини, що змішуються необмежено) стає дисперсійним середовищем для нерозчинної в ній речовини дисперсної фази. Тобто, отримують пересичений розчин, в якому відбувається асоціація молекул розчиненої речовини і утворення колоїдних частинок.

Хімічна конденсація заснована на проведенні хімічних реакцій в середовищі розчинника, при яких утворюються нерозчинні речовини (дисперсна фаза). Для забезпечення стійкості колоїдної системи необхідна наявність стабілізаторів (продуктів реакції, електролітів, ПАР, ВМС). Практично всі типи хімічних реакцій можуть бути використані для отримання колоїдних систем. Наприклад, реакція гідроліза – при додаванні розчину солі FeCl_3 в киплячу воду:



або реакція подвійного обміну – $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$.

Дисперсні системи з рідким середовищем можуть коагулювати або утворювати драгли. Як правило, процеси коагуляції і драглеутворення зворотні, це використовується для отримання золів методом *пептизації*. Свіжоосаджений осад, отриманий, наприклад, дією електроліта на золь, знову переводять в стан золю шляхом видалення надлишку електроліта промиванням чистим дисперсійним середовищем або при додаванні малих кількостей речовини-стабілізатора. Зовні це нагадує процес розчинення денатурованих білків під дією пепсину (звідси – термін «пептизація»).

Пептизація інколи призводить до небажаних і навіть катастрофічних наслідків. Так, русла каналів, прокладених по засолених ґрунтах, незабаром після заповнення водою роздуваються, і на місці русла каналів утворюються опуклості, які повторюють їх рельєф – сіль вимивається з ґрунту і глина набухає.

7.4 ДИСПЕРСНІСТЬ І ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ

Ознакою гетерогенності системи є наявність межі поділу між фазами, тобто поверхні, що відокремлює гомогенні фази одна від одної. У газах і дійсних розчинах (у тому числі в твердих) таких меж немає. Утворення поверхні поділу фаз, означає появу в системі «поверхневих» і «об'ємних» молекул. Хімічно вони ідентичні, але істотно розрізняються енергетично. Молекула, яка знаходиться в об'ємі фази (рідині), оточена з усіх боків іншими молекулами і взаємодіє з ними (рис. 7.2), причому рівнодіюча сил дорівнює нулю.

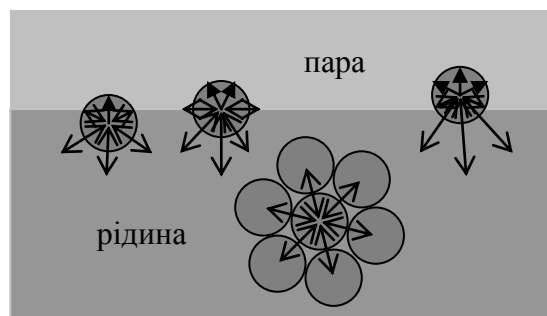


Рис. 7.2 – Взаємодія молекул в рідкій фазі і на площині поверхні поділу фаз: пара – рідина.

В іншому положенні знаходяться молекули на поверхні поділу фаз. Тут сили міжмолекулярної взаємодії компенсовані не повністю (якщо друга фаза конденсує) або зовсім не компенсуються (якщо це вакуум або газ). А це означає, що поверхневі молекули мають надлишкову (незадіяну) енергію. Така енергія може перетворюватися на роботу, тому є вільною енергією, а оскільки вона пов'язана безпосередньо з поверхнею поділу фаз, то її називають *вільною поверхневою енергією* G_s ; відповідна величина,

що віднесена до одиниці поверхні, називається *питомою вільною поверхневою енергією* (σ).

Загальний запас енергії колоїдної частинки E , складається із двох додатків – енергії маси E_m (або об'єму E_v) і поверхневої енергії G_s , тобто маємо:

$$E = E_m + G_s \quad \text{або} \quad E = E_v + G_s.$$

Для енергії маси E_m й об'єму E_v можна записати:

$$E_m = K \cdot m \quad \text{й} \quad E_v = K \cdot v,$$

де K – коефіцієнт пропорційності; m і v – відповідно маса й об'єм речовини.

Вільну поверхневу енергію можна виразити добутком двох співмножників: питомої вільної поверхневої енергії σ і величини загальної поверхні S , тобто

$$G_s = \sigma \cdot S.$$

З обліком таких міркувань, загальна енергія частинки повинна відповідати:

$$E = K \cdot m + \sigma \cdot S \quad \text{або} \quad E = K \cdot v + \sigma \cdot S.$$

Розділивши ці рівняння, відповідно на масу й об'єм частинки, отримаємо вираз для її загального запасу енергії, яка припадає на одиницю її маси або об'єму, тобто, по суті, *питому поверхневу енергію*:

$$\frac{E}{m} = E_m = \frac{K \cdot m}{m} + \frac{\sigma \cdot S}{m} \quad \text{або} \quad \frac{E}{v} = E_v = \frac{K \cdot v}{v} + \frac{\sigma \cdot S}{v},$$

звідки, після скорочень, маємо:

$$E_m = K + \frac{G_s}{m} \quad \text{або} \quad E_v = K + \frac{G_s}{v},$$

Аналізуючи останні рівняння, легко побачити: якщо маса (об'єм) частинки велика, – другим членом рівняння можна зневажити (виходить дуже мала величина). І навпаки, якщо високий ступінь дисперсності системи, тобто маса (об'єм) частинки дуже мала, то енергія її буде в основному пов'язана з енергією поверхні. Іншими словами в грубодисперсних системах переважає об'ємна енергія, тобто енергія, пов'язана з масою, а у високодисперсних – поверхнева енергія.

Таким чином, колоїднодисперсні системи мають величезну поверхневу енергію ($\sigma \cdot S$) тому, що навіть при мізерно малій їх концентрації, наприклад 0,001 %, сумарна поверхня поділу фаз в одному літрі розчину вимірюється десятками квадратних метрів. Якщо підвищувати ступінь дисперсності до розмірів молекул, то зникне поверхня поділу фаз ($S = 0$) і другий член рівняння буде дорівнювати нулю, тобто

$$E_m = E_v = K.$$

Величина сталої K залежить від чисто хімічних властивостей системи.

7.5 ДИСПЕРСНІСТЬ І СПЕЦИФІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Всі специфічні властивості мікрогетерогенних систем колоїдного ступеня дисперсності обумовлені або розмірами частинок, близькими до розмірів молекул, або надзвичайно великою вільною поверхневою енергією.

До першої групи відносяться властивості, пов'язані з рухливістю частинок в рідкому або газоподібному середовищі: *кінетичні* (або навіть молекулярно-кінетичні) – здатність до інтенсивного теплового руху, дифузії, прояву осмотичних явищ, проходження крізь звичайні фільтри, а також специфічні властивості, які виявляються під дією світла (*оптичні властивості*), – опалесценція, дихроїзм, двопроменезаломлення в потоці.

Другу, найбільш важливу, групу складають властивості, в яких виявляється термодинамічна нестійкість. Відповідно до другого принципу термодинаміки (див. 4.1.8) у системах, які володіють надлишком вільної енергії, можуть спонтанно відбуватись процеси, які знижують запас енергії. Це обумовлено прагненням системи перейти в стан з мінімально можливою вільною енергією (в даному випадку – вільною поверхневою енергією).

Вільна поверхнева енергія системи G_s :

$$G_s = \sigma \cdot S$$

може бути спонтанно знижена за рахунок зменшення σ або S .

Зниження G_s за рахунок зменшення σ досягається шляхом поглинання поверхневими молекулами частинок дисперсної фази молекул середовища (молекул основної речовини середовища або розчинених в ній речовин). Спонтанний процес підвищення концентрації речовини поблизу поверхні називається *адсорбцією*. Адсорбційні процеси протікають на будь-якій поверхні, проте в мікрогетерогенних системах вони виражені найбільшою мірою внаслідок сильно розвиненої поверхні поділу фаз.

Другий шлях полягає в спонтанному зменшенні S , що може бути досягнуте перенесенням речовини з малих частинок на великі. Таке відбувається при укрупненні частинок. В результаті цього знижується ступінь дисперсності, а отже – S , $S_{\text{пум}}$ і, як наслідок, G_s .

Це має місце в процесах *коагуляції*.

Лекція 26

7.6 КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Колоїдні частинки в дисперсних системах з рухливим середовищем (рідким або газоподібним) виступають як елементарні кінетичні одиниці.

Колоїдні частинки, подібно до молекул, схильні до хаотичного теплового руху, але цей рух є набагато повільнішим, що обумовлене їх відносно великими розмірами. Тому до дисперсних систем з рідким або газоподібним дисперсійним середовищем, так само як і до розчинів високомолекулярних сполук, застосовується молекулярно-кінетична теорія. Більш того, ця теорія отримала експериментальне підтвердження саме при вивченні дисперсних систем, і лише після цього стала очевидною реальність атомів і молекул.

Хаотичний тепловий рух молекул середовища призводить до ряду взаємно пов'язаних явищ:

1. викликає видимий рух частинок дисперсної фази (*броунівський рух*);
2. сприяє перенесенню речовини в колоїдних розчинах до повного вирівнювання концентрації в усіх частках системи (*дифузія*);
3. викликає виникнення тиску на напівпроникній перегородці з боку розчину з вищою концентрацією (*осмотичний тиск*).

7.6.1 БРОУНІВСЬКИЙ РУХ

Вперше безладний рух частинок спостерігав ботанік Р. Броун ще в 1827 р., розглядаючи під мікроскопом суспензію квіткового пилку у воді. Спочатку вважали, що це прояв «жвавої сили» пилку, але виявилось, що так само поводяться і частинки неорганічних речовин. Броунівський рух є результатом зіткнень молекул середовища з колоїдними частинками. Частота зіткнень молекул води одна з одною складає 10^{14} с^{-1} . Зіткнення їх з частинкою колоїдних розмірів відбувається значно частіше – до 10^{20} с^{-1} . При зіткненні з молекулами середовища частинка змінює напрям руху і переміщується на дуже малу відстань, оскільки маса її в тисячі разів більше маси молекули середовища. На рис. 7.3 таке переміщення частинки в просторі представлено ламаною лінією, що сполучає точки положення частинки в початковий (1) і кінцевий (2) моменти спостереження. Переміщення частинки після кожного зіткнення невловимо мале. Тому для характеристики броунівського руху визначають зсув частинки (d) в площині спостереження за час τ . За величину зсуву приймають проекцію відрізка, який сполучає положення частинки в площині спостереження в початковий і кінцевий моменти спостереження (точки $1x$ і $2x$ в площині xz , точки $1y$ і $2y$ в площині xy , точки $1y$ і $2y$ в площині yz), на одну з трьох координатних осей. Таким чином, dx , dy і dz – зсуви частинки за осями x , y і z відповідно.

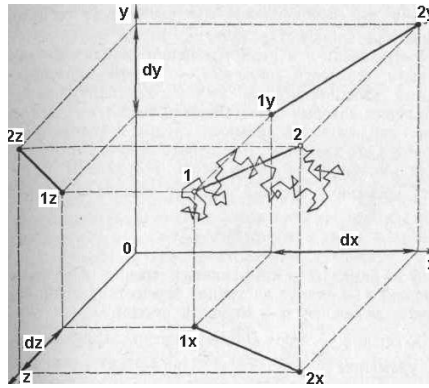


Рис. 7.3 – Схема визначення зсуву частинки в різних напрямках при броунівському русі.

Оскільки переміщення частинок може відбуватися в будь-якому напрямку, його характеризують середньоквадратичним значенням:

$$\bar{d} = \sqrt{\sum_i d_i^2}$$

де i – число проведених вимірів d .

При послідовних впорядкованих поштовхах відстань, на яку зміститься частинка, описується величиною $j \cdot l$ (де l – відстань, здолана частинкою в результаті одного поштовху; j – кількість таких поштовхів).

При броунівському русі послідовність цих j поштовхів з боку молекул середовища носить випадковий характер. Частинка переміщається в різних напрямках, а її зсув (на відстань від початкового положення до положення) у момент часу τ складе $\sqrt{j \cdot l}$, що характерне тільки для випадкових переміщень. Середня відстань \bar{d} , на яку змістилася частинка, для такого виду руху записується як:

$$\bar{d}_j^2 = j \cdot l^2.$$

Середнє значення квадрата зсуву пропорційне числу елементарних переміщень, а оскільки ці переміщення здійснюються за невеликі однакові проміжки часу, то

$$\bar{d}^2 = a \cdot \tau.$$

Коефіцієнт a в цьому рівнянні залежить від інтенсивності теплового руху – середньої кінетичної енергії хаотичного руху молекул рідини, зіткнення яких з частинкою призводять до її броунівського руху, і в'язкості середовища, в якому здійснюється цей рух. Для одного незалежного напрямку руху, наприклад уздовж координати x , до моменту часу τ середній квадрат зсуву рівний:

$$\overline{dx^2} = 2 \frac{kT}{B} \tau,$$

де $B = 6\pi\eta r$ (B – коефіцієнт тертя сферичних частинок; r – радіус

частинки, що здійснює броунівський рух; η – в'язкість середовища).
 Позначивши $\frac{kT}{V}$ через D (коефіцієнт дифузії), отримаємо рівняння

$$\overline{dx} = \sqrt{2D\tau},$$

яке є математичним виразом закону броунівського руху Ейнштейна – Смолуховського (1905):

при випадковому переміщенні колоїдних частинок середній зсув їх в одному напрямку пропорційний кореню квадратному з часу спостереження.

Проте частинка зміщується на всіх напрямках, тобто не лише у напрямі координати x , але і у напрямі координат y і z ,

$$\langle \overline{dy}^2 \rangle = \langle \overline{dz}^2 \rangle = \langle \overline{dx}^2 \rangle;$$

тому дійсне значення середнього квадрата зсуву втричі більше, ніж визначене тільки у напрямі x :

$$\overline{d}^2 = 6 \frac{kT}{V} \tau, \quad \text{або} \quad \overline{d}^2 = 6D\tau.$$

Експериментальну перевірку теорії броунівського руху провів Ж. Перрен. Багатократним відмучуванням суспензії мастики він отримав ряд фракцій, які містять сферичні частинки однакового радіусу. Визначивши \overline{d} при заданому інтервалі часу τ і використавши значення $V = 6\pi\eta r$, Перрен, за наведеними вище рівняннями, розрахував значення константи Больцмана: $k = R/N_A$. Розраховане звідси число Авогадро $N_A = 6,5 \cdot 10^{23}$ було дуже близьке до теоретичного ($N_A = 6,023 \times 10^{23}$ моль⁻¹).

Ж. Перрен першим експериментально підтвердив молекулярно-кінетичну гіпотезу існування матерії.

7.6.2 ДИФУЗИЯ В КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ

Дифузією називається процес спонтанного вирівнювання концентрації речовини за всім об'ємом системи. Дифузія відбувається в результаті теплового руху молекул середовища і розподілених в ньому частинок речовини. Згідно закону Фіка – через площу перетину s за час τ маса перенесеної речовини m у напрямі координати x пропорційна градієнту концентрації $\frac{dc}{dx}$.

Математично закон Фіка можна записати так:

$$m_x = -D \frac{dc}{dx} \tau s.$$

Знак «мінус» у цьому рівнянні відображає ту обставину, що зі збільшенням відстані x зменшується концентрація c .

Константа D називається *коефіцієнтом дифузії*, який чисельно

дорівнює кількості речовини, перенесеної через одиницю площі перетину за 1 с при градієнті концентрації, рівному одиниці.

Маса речовини, перенесеної за одиницю часу через одиницю площі перетину у напрямку координати x , називається *дифузійним потоком*:

$$I_x = -D \frac{dc}{dx}.$$

З іншого боку, дифузійний потік пропорційний градієнту концентрації дисперсної фази, інтенсивності теплового руху kT і рухливості μ дифундуючих частинок:

$$I_x = -\mu k T \frac{dc}{dx}.$$

Рухливість μ відображає пропорційну залежність між швидкістю переміщення частинок і силою, що викликає їх рух. Для дифузії такою узагальненою силою є *градієнт концентрації*.

Порівнявши рівняння для дифузійного потоку I_x , отримаємо:

$$D = \mu k T,$$

тобто коефіцієнт дифузії пропорційний рухливості, а отже, і швидкості частинок. Рухливість μ – величина, звернено пропорційна опору середовища:

$$\mu = 1/B.$$

Звідси, $D = kT/B$. Використавши значення B для сферичних частинок (бт η r), отримаємо вираз, встановлюючий зв'язок між коефіцієнтом дифузії, в'язкістю дисперсійного середовища, температурою T , що особливо важливе, розміром частинок:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}.$$

Це рівняння є математичним виразом *закону дифузії Ейнштейна* (1905 р.):

коефіцієнт дифузії прямо пропорційний температурі і звернено пропорційний розміру частинок дифундуючої речовини та в'язкості середовища.

У виразі закону броунівського руху константа D є коефіцієнтом дифузії, тому на підставі вивчення броунівського руху можна розрахувати його значення. Пряме або непряме визначення коефіцієнта дифузії, у свою чергу, дозволяє знайти розмір частинок.

7.6.3 ОСМОТИЧНИЙ ТИСК

Хаотичний, безладний рух молекул, що обумовлює броунівський рух і дифузію, призводить до рівномірного розподілу компонентів в системі. Якщо ж між розчинником (дисперсійним середовищем) і розчином або двома розчинами різної концентрації

помістити напівпроникну перегородку – мембрану (рис. 7.4), то через деякий час виникає різниця рівнів h між розчинником і розчином. Отже, відбувається проникнення розчинника в розчин крізь мембрану. Це явище, що можна розглядати як одnobічну дифузію розчинника крізь мембрану, має назву *осмос*.

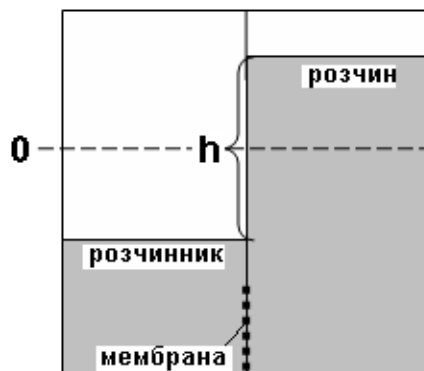


Рис. 7.4 – Схема, що пояснює явище осмоса.

Таким чином, надлишкова кількість зіткнень молекул розчинника з боку більш розбавленого розчину або чистого розчинника створює на мембрані осмотичний тиск (π). Величину осмотичного тиску можна визначити за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{c}{V} RT = \frac{m}{VM} RT$$

де c – масова концентрація (моль/л); m – маса речовини; V – об'єм розчину.

Рівняння справедливе і для колоїдних розчинів, якщо прийняти в якості молекулярної маси $M = m_0 N_A$ (де m_0 – маса частинки), тобто масу $6,02 \cdot 10^{23}$ частинок:

$$\pi = \frac{m}{m_0 N_A V} RT = v \frac{RT}{N_A} = v k T,$$

де v – кількість частинок в одиниці об'єму (чисельна концентрація частинок).

Для колоїдних розчинів осмотичний тиск практично не піддається виміру. Причиною цього є велика маса і невисока концентрація колоїдних частинок. Так, найбільша концентрація частинок золю золота, при якій колоїдний розчин ще стійкий, складає 10^{21} м^{-3} . Тобто, для дійсного розчину з концентрацією $1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ число молекул розчиненої речовини в 1 м^3 розчину складає $6,02 \cdot 10^{23}$. Отже, за змістом частинок золь золота відповідає концентрації $10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Осмотичний тиск такого розчину складає всього 4 Па.

Треба відзначити, що на величину осмотичного тиску колоїдних розчинів істотно впливає наявність в них незначних слідів дійсно розчинених низькомолекулярних домішок, наприклад, електролітів.

7.7 СЕДИМЕНТАЦІЙНО-ДИФУЗІЙНА РІВНОВАГА

Частинки, які безладно переміщуються під впливом теплового руху в дисперсних системах з рухливим середовищем, випробовують дію сили гравітації і повинні осідати, якщо густина частинок ρ більше густини середовища ρ_0 , або спливати – якщо $\rho < \rho_0$.

Проте процес осідання частинок (він має назву *седиментація*) призводить до утворення градієнта концентрації дисперсної фази в системі і викликає зустрічний потік дифузії, який прагне вирівняти концентрацію частинок за всім об'ємом системи. Тому в системі встановлюється рівноважний, але нерівномірний розподіл частинок за висотою розчину – *седиментаційно-дифузійна рівновага*.

Розподіл частинок за висотою в седиментаційно-дифузійних системах підкорюється закону, аналогічному гіпсометричному закону розподілу газів в атмосфері – закону Лапласа. Згідно цього закону, для розподілу газів в атмосфері справедливе рівняння:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right),$$

де n_0 – густина газу на висоті $h = 0$; n – густина газу на висоті h .

Відношення густини газових молекул на різних висотах n/n_0 в останньому рівнянні замінимо відношенням чисельних концентрацій v/v_0 . Зважаючи, що маса частинки в розчині рівна: $m = v(\rho - \rho_0)$, де v – об'єм частинки, отримаємо вираз розподілу дисперсних частинок за висотою:

$$v = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{v(\rho - \rho_0)gh}{kT}\right).$$

Ж. Перрен експериментально визначив рівноважний розподіл частинок монодисперсної суспензії гуммигута по висоті, визначаючи їх кількість на різних рівнях стовпа суспензії. Підставивши в останнє рівняння значення кількості частинок на різних висотах, він розрахував число Авогадро, яке виявилось близьким до теоретичного ($6,82 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹). Рівняння Лапласа використовують для визначення маси і розміру колоїдних частинок.

Лекція 27

7.8 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Проходження світла крізь оптично однорідне середовище супроводжується зниженням його інтенсивності за рахунок *поглинання* і *розсіяння*. При поглинанні світлова енергія переходить в теплоту, а при розсіянні відбувається тільки зміна напрямку поширення світлових променів.

Оптичні явища виключно важливі для вивчення і характеристики мікрогетерогенних систем і високомолекулярних сполук. Оптичні методи аналізу широко використовуються для визначення молекулярних мас, молекулярно-масового розподілу, конформаційного стану, надмолекулярного структуроутворення високомолекулярних сполук. Вони дозволяють вести спостереження за дисперсними системами: за змінами, які відбуваються під впливом різних чинників; за поведінкою окремих частинок і їх груп; визначати концентрацію, розміри і форму частинок.

7.8.1 ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА ДИСПЕРСНИМИ СИСТЕМАМИ

Згідно закону Ламберта, зменшення інтенсивності світла dI при проходженні крізь шар речовини пропорційне інтенсивності падаючого світла I і товщині шару dl :

$$-dI = k \cdot I \cdot dl.$$

Розділивши змінні і проінтегрувавши це рівняння в межах $I_0, I_{\text{пр}}$ і $0, l$, отримаємо світлопоглинання в шарі речовини кінцевої товщини l :

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = k \cdot l, \text{ або } I_{\text{пр}} = I_0 \cdot e^{-k \cdot l},$$

де $I_{\text{пр}}$ – інтенсивність світла, що пройшла крізь шар речовини, I_0 – інтенсивність падаючого світла.

Фізичний зміст *коефіцієнта екстинкції* k визначимо, прийнявши, що шар має таку товщину l_e , що $I_0 = e \cdot I_{\text{пр}}$, тобто цей шар ослаблює інтенсивність падаючого світла в e разів; тоді

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = l \text{ і } k = \frac{l}{l_e} \text{ м}^{-1}.$$

Товщину l_e називають *середньою глибиною проникнення світла*. Чим більше l_e , тим прозоріше речовина. Так, для води l_e складає 0,42 м, а для золота – $1 \cdot 10^{-8}$ м.

Підвищення концентрації c поглинаючої речовини призводить до відповідного збільшення світлопоглинання:

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = k \cdot c \cdot l, \text{ або } I_{\text{пр}} = I_0 \cdot e^{-k \cdot c \cdot l}$$

Це рівняння Ламберта–Бера, згідно якого при $c = 0$ світлопоглинання не повинно спостерігатися. Проте, якщо товщина шару чистого середовища досить велика, то відповідно до попереднього рівняння інтенсивність світла зменшується. Тому закон Ламберта–Бера справедливий тільки для розбавлених, відносно тонких шарів.

Зменшення інтенсивності світла при проходженні крізь систему, що є сумішшю прозорих для світла частинок середовища і непрозорих частинок другого компонента, пов'язано зі зменшенням

крізьних просвітів (рис. 7.5), крізь які здатне проходити світло.

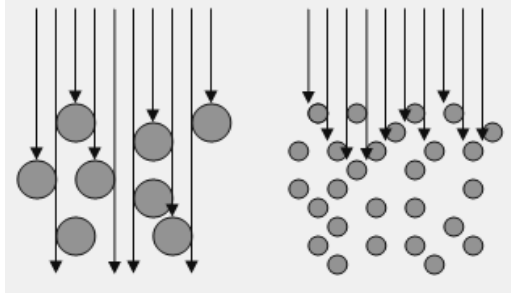


Рис. 7.5 – Схема, що пояснює екрануючу дію частинок дисперсної фази при збільшенні ступеня дисперсності.

Збільшення концентрації непрозорого компонента або товщини шару системи призводить до експоненціального зменшення загальної площі просвітів, що знаходить відбиття в рівнянні Ламберта–Бера.

7.8.2 РОЗСІЯННЯ СВІТЛА ДИСПЕРСНИМИ СИСТЕМАМИ

Для мікрогетерогенних систем найбільш характерним оптичним явищем є *розсіяння світла*, (вперше описане М. Фарадеєм в 1857 році).

При бічному освітленні колоїдні системи опалесцирують, хоча в минаючому світлі можуть виглядати прозорими. Це явище детально досліджував Дж. Тіндаль (1868–1894 рр.), іменем якого воно отримало назву «*ефект Тіндаля*».

Згідно поглядам Дж. Релея (1889–1894 рр.), джерелом вторинних світлових хвиль, що обумовлюють виникнення розсіяного світла, є *індуковані диполі*, які випромінюють на всіх напрямках світло такої ж довжини хвилі, що і падаюче. У частинках діелектрика електрична складова змінного електромагнітного поля світлової хвилі викликає зсув центрів тяжіння позитивних і негативних зарядів один щодо одного – *індукцію*. Періодична зміна розподілу зарядів (змушені електричні коливання) перетворює молекули і частинки на диполь-електричний випромінювач електричних хвиль. Таке випромінювання диполів називають розсіямим (рис. 7.6). Поляризація діелектрика, що відбувається при цьому, в об'ємі частинки, яка складається з безлічі неполярних молекул, визначається як результуючий момент всіх диполів. Якщо частинка складається з полярних молекул, які володіють власним дипольним моментом, то він може не змінюватися за абсолютною величиною, і поле лише орієнтує диполі в просторі (*орієнтаційна поляризація*).

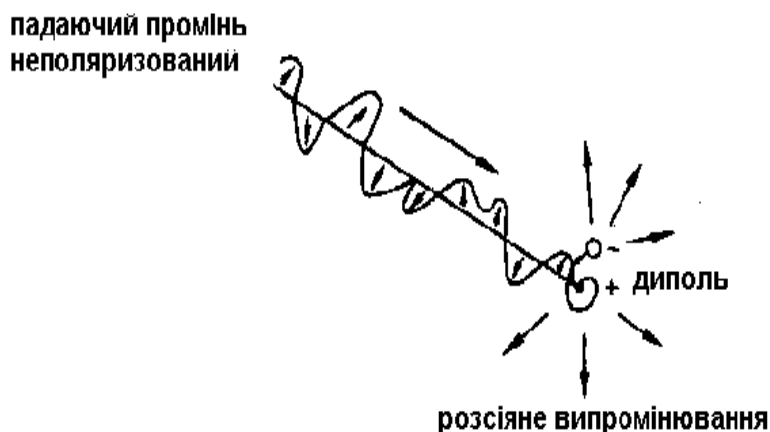


Рис. 7.6 – Схема розсіяного випромінювання диполя.

Якщо на частинку падає поляризоване світло, то кутова залежність інтенсивності світла I_p , розсіяного однією ізотропною частинкою, виражається за Релеєм таким чином:

$$I_p = I_0 \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \Theta}{R^2 \lambda^4}$$

де $\alpha = \beta N_V$ – поляризованість діелектрика (N_V – число молекул в одиниці об'єму частинки дисперсної фази); β – поляризованість диполя.

Величина I_p під кутом Θ пропорційна інтенсивності падаючого світла I_0 , звернено пропорційна квадрату відстані R до точки, де вимірюється інтенсивність, і четвертому ступеню довжини хвилі світла λ .

Використовуючи співвідношення:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N_V \alpha,$$

що пов'язує поляризованість з діелектричною проникністю речовини ϵ , а також взаємозв'язок діелектричної проникності з показником заломлення $\epsilon = n^2$, отримаємо:

$$I_p = I_0 \frac{9\pi^2 \sin^2 \Theta}{R^2 \lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot v^2$$

де $v = 1/N_V$ – об'єм частинки.

Розсіяння поляризованого світла в колоїдних системах з чисельною концентрацією частинок v описується рівнянням:

$$I_p = I_0 \frac{9\pi^2 \sin^2 \Theta}{R^2 \lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot v \cdot v^2$$

у якому враховується показник заломлення дисперсійного середовища n_0 .

Сумарне розсіяння при освітленні системи неполяризованим світлом описується рівнянням:

$$I_p = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \nu \cdot \nu^2.$$

Останні два рівняння є математичним виразом закону розсіяння світла Релея. Вони суворо виконуються для розбавлених дисперсних систем з частинками кулястої форми, які є діелектриками і не володіють специфічним світлопоглинанням; лінійний розмір частинок d має бути набагато менше довжини хвилі падаючого світла ($d \leq \lambda/10$).

Слід зазначити, що при розсіянні неполяризованого світла відбувається його часткова поляризація. Картину розсіяння світла на частинках зображують у вигляді діаграм кутової залежності інтенсивності розсіяного світла (діаграм Мі). Для побудови такої діаграми значення інтенсивності розсіяного світла (поляризовану і неполяризовану його частини) відкладають у вигляді радіусів-векторів від центру частинки як функцію кута Θ (рис. 7.7). Для частинки з розмірами, набагато меншими довжини світлової хвилі, діаграма Мі має симетричний вигляд відносно напрямку розповсюдження падаючого світла (цей напрямок вказаний стрілкою). Незаштрихована частина діаграми відповідає кутовій залежності інтенсивності неполяризованого світла, заштрихована – поляризованого світла. Розсіяне світло повністю поляризоване в напрямі, перпендикулярному напрямку падаючого світла; у напрямках, співпадаючих з напрямом падаючого променя – світло не поляризоване.



Рис. 7.7 – Діаграми Мі, які характеризують розсіяння і поляризацію світла частинками малих (а) і великих (б) розмірів.

У стаціонарних умовах виміри величин Θ , n , n_0 , R і λ постійні, це дозволяє істотно спростити вираз закону Релея. Приймемо, що

$$\frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 = k,$$

тоді

$$I_p = I_0 k \cdot \nu \cdot \nu^2.$$

Проаналізуємо залежність інтенсивності розсіяного світла від розміру частинок дисперсної фази.

Для двох систем з постійною масовою концентрацією, розміри частинок яких відрізняються в два рази ($d_1 = 2d_2$), можна записати:

$$I_p^1 = I_o \cdot k \cdot v_1 \cdot v_1^2; \quad I_o^2 = I_o \cdot k \cdot v_2 \cdot v_2^2$$

Тоді $v_2 = 8v_1$, а $v_1^2 = 64v_2^2$, отже, $I_p^1/I_p^2 = 8$. Таким чином, при зменшенні лінійного розміру частинок в 2 рази світлорозсіяння зменшиться у 8 разів. Отже, чим вище дисперсність золю, тим менш інтенсивне світлорозсіяння. Для молекулярно-дисперсних систем інтенсивність розсіяного світла надзвичайно мала і пов'язана з явищем *флуктуації* – зміною концентрації частинок в мікрооб'ємі внаслідок хаотичного теплового руху.

Закономірності Релея для залежності інтенсивності розсіяного світла від розміру частинок перестають виконуватись зі збільшенням розміру останніх. Показник ступеня при λ стає менше 4 і інтенсивність розсіяного світла зростає, коли розмір частинок досягає або стає більше λ ($d \geq \lambda$). Світлорозсіяння переходить у віддзеркалення світла, не залежне від довжини світлової хвилі. Інтенсивність розсіяного світла зменшується. Тому явище розсіяння світла в максимальній мірі виявляється в колоїдних розчинах (рис. 7.8), а спостереження опалесценції служить чутливим методом виявлення колоїднодисперсного стану речовини.

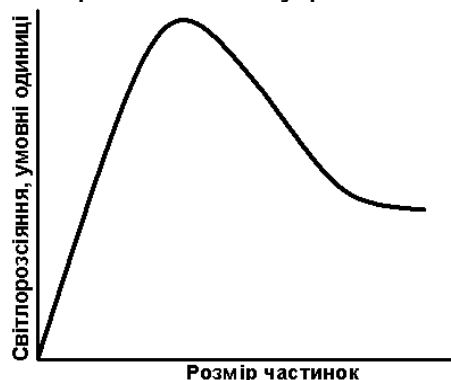


Рис. 7.8 – Світлорозсіяння суспензії (максимум припадає на область частинок колоїдних розмірів).

7.8.3 РОЗСІЯНЕ ВІДДЗЕРКАЛЕННЯ

Розсіяне віддзеркалення характерне для грубодисперсних суспензій, емульсій, аерозолів, а також для матових поверхонь. Розсіяне віддзеркалення світлових променів йде безладно від частинок, розмір яких більше довжини хвилі падаючого світла. Для грубодисперсних систем на випромінювання, відбите від плоских поверхонь частинок, накладається дійсне розсіяння – вторинне випромінювання дипольної природи. Для таких систем це вторинне розсіяння випромінювання зосереджене, головним чином, у напрямі падаючого випромінювання і супроводжується багатократним

розсіянням на внутрішніх ділянках системи, причому частина випромінювання виходить назовні. Завдяки розсіяному віддзеркаленню стають видимими такі тіла, як папір, гіпс, порошки, скло, тканини організмів і так далі.

7.8.4 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗОЛІВ МЕТАЛІВ І ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ

Зменшення інтенсивності минаючого світла в золях металів і органічних барвників обумовлене явищами розсіяння і поглинання світла. Частка розсіяння і поглинання сильно залежить від розміру частинок: високодисперсні золі дають незначне розсіяння, ослабляючи світло в основному за рахунок поглинання.

Для золів металів ослаблення світла за рахунок поглинання викликане взаємодією магнітної складової світлової хвилі з провідником – в провідній частинці виникають струми Фуко і світлова енергія перетворюється на теплову.

Забарвлення (*кольоровість*) органічних сполук залежить від будови молекули речовини і визначається розподілом електронної густини в основному і збудженому станах.

Органічні барвники і метали володіють сильним поглинанням у видимій області спектру. Проте у високодисперсному стані вони виявляють спектр поглинання, відмінний від характерного для суцільного шару. Так, рубінове скло, що є високодисперсною суспензією золота в оксиді кремнію (IV), пропускає червоне світло, а не зелене, як сусальне золото (рис. 7.9).

Високодисперсні золі металів особливо сильно поглинають світло з малими довжинами хвиль. Внаслідок чого пройшовши крізь них світло має інтенсивне червоне забарвлення. Навпаки, грубодисперсні золі металів сильніше взаємодіють зі світловими хвилями більшої довжини і у минаючому світлі мають синє забарвлення. В золях, де розмір частинок порівняний з довжиною хвилі, до поглинання приєднується розсіяння і напрям вторинного розсіяного випромінювання переважно збігається з напрямом падаючого світла.

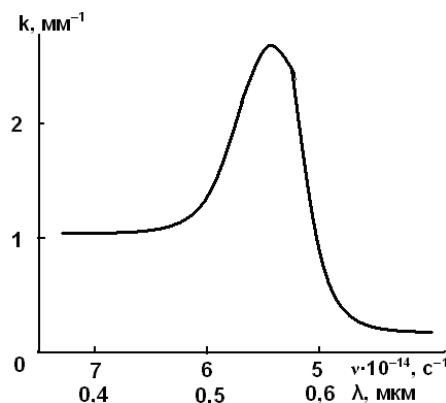


Рис. 7.9 – Спектр поглинання світла рубіновим склом

7.8.5 ДИХРОИЗМ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Забарвлення системи визначається спектральним складом минаючого світла при прямому спостереженні або відбитого і розсіяного – при бічному. Біле світло є поліхроматичним, тому при поглинанні світла тільки певної довжини хвилі, колір минаючого світла буде додатковим до поглиненого. Дисперсні системи білого кольору (золі каніфолі і сірки, молока і т.п.) відбивають або розсіюють промені світла всіх часток спектру, а чорного (туш, сажа, платинова чернь і ін.) – поглинають практично все падаюче світло.

Проте безбарвні золі також мають своє забарвлення. Це спричинено тим, що, згідно закону Релея, світлорозсіяння звернено пропорційне до довжини хвилі падаючого світла четвертого ступеня. З явищем світлорозсіяння пов'язані кольори неба і світил: на заході і при сході сонце червоне, оскільки ми дивимося на нього крізь товщу атмосфери, що є дисперсією, а опівдні небо, особливо далеко від zenіту, блакитне, це розсіяне тією ж дисперсією короткохвильове світло (рис. 7.10).

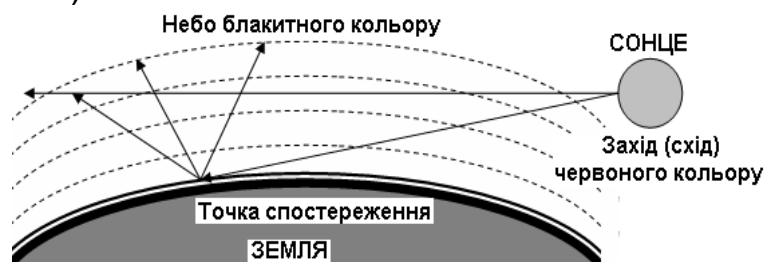


Рис. 7.10 - Схема, що пояснює забарвлення атмосфери.

Дисперсії металів в твердій прозорій середі (оксиди кремнію і алюмінію) обумовлюють величезну різноманітність мінералів. Так, рубіну додають забарвлення нікчемні домішки колоїдного золота або оксидів заліза, смарагду – сполуки хрому.

Для отримання штучного рубіна досить додати декілька грамів колоїднодисперсного золота до тонни розплавленого кварцу.

Лекція 28

7.9 ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА. АДСОРБЦІЯ

Поверхня поділу фаз в колоїднодисперсних системах надзвичайно розвинена, тому вільна поверхнева енергія в них досягає величезних значень. Специфічні властивості мікрогетерогенних систем пов'язані, перш за все, з явищами, які протікають на межі поділу фаз. Напрямо і характер змін, що відбуваються в таких системах, визначаються прагненням її до зменшення поверхневої енергії.

7.9.1 ПОВЕРХНЕВЕ НАТЯГНЕННЯ

Вільна поверхнева енергія системи може виконувати роботу. Це демонструє досвід Дюпре (рис. 7.11).

По дротяному каркасу ПК вільно переміщається легка дротяна планка ДП. Перевернемо каркас з планкою і опустимо його верхню частину в мильний розчин, в який (для кращого розчинення мила) додано декілька крапель гліцерину. Повернемо прилад в колишнє положення – дріт залишиться у верхній частині каркасу. На петлю в середині планки навісимо такий грузик, під дією якого планка зачне опускатися, причому між планкою і каркасом утворюється мильна плівка. Якщо вага грузику разом з вагою рухливого дроту дорівнює P , а відстань, на яку цей дріт опустився, – dh , то проведена робота складатиме: $A = Pdh$.

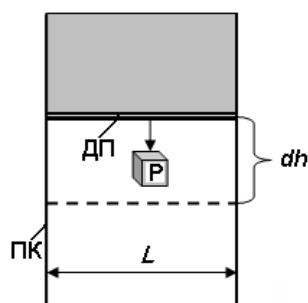


Рис. 7.11 – Схема досвіду з рамкою Дюпре.

При цьому поверхня плівки збільшиться на

$$\Delta s = 2Ldh$$

де L – довжина дроту, а множник «2» вводиться з огляду на те, що плівка двостороння.

Відповідно вільна поверхнева енергія системи збільшиться на:

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta s = 2Ldh.$$

Робота зворотного процесу дорівнює зміні вільної енергії системи:

$$Pdh = 2Ldh,$$

звідки

$$\sigma = P/2L, \text{ н} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Якщо тепер грузик P зняти, то дріт знову займе крайнє верхнє положення, він як би підтягнеться вгору. Цю стягуючу силу, віднесено до одиниці довжини контуру поверхні, було названо *поверхневим натягом* – σ .

Оскільки числові значення питомої вільної поверхневої енергії і поверхневого натягу в рівноважних системах рівні, цими термінами користуються як синонімами. Перехід від розмірності енергії, віднесеної до одиниці площі (джоуль на квадратний метр), до розмірності сили, віднесеної до одиниці довжини (ньютон на метр), здійснюється діленням і чисельника, і знаменника на одиницю довжини.

7.9.2 АСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ РІДИНА – ГАЗ

Прагнення вільної поверхневої енергії набути мінімального значення здійснюється не лише шляхом зменшення поверхні поділу фаз, але і зниженням питомої вільної поверхневої енергії σ . Цього можна досягти дією деяких речовин. Речовини, які знижують поверхневий натяг, називаються *поверхнево-активними* (ПАР). Речовини, що підвищують σ – *поверхнево-інактивні* (ПІВ).

Для межі поділу рідина – газ у якості ПАР можуть бути органічні сполуки дифільної природи, тобто такі молекули, які мають полярну частину (на рис. 7.12 позначена кружком) і неполярну – (позначена зигзагом).

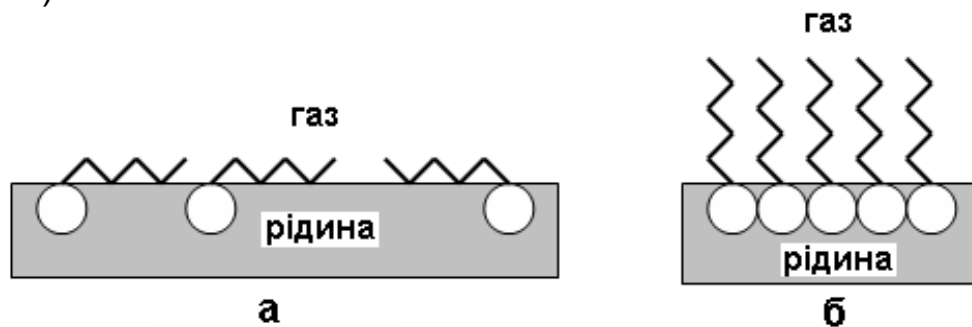


Рис. 7.12 – Орієнтація молекул ПАР на межі поділу рідина – газ:
а – в розбавлених моношарах (двовірний газ);
б – при повному заповненні моношару
(двовимірний конденсований стан) – «частокіл Ленгмюра».

Полярні групи таких ПАР володіють великою спорідненістю до води, а неполярні – виштовхуються в мало полярному середовищі (повітря, вуглеводень). Тому на межі полярного і неполярного середовища молекули ПАР орієнтуються так, щоб їх взаємодія з двома середовищами призвела до максимального виділення енергії – полярні групи залишаються у воді, а неполярний радикал – звертається в газову фазу. Діє так званий принцип «спорідненості».

Оскільки молекули ПАР мають досить великі, але слабо взаємодіючі між собою неполярні частинки, міжмолекулярна взаємодія в ПАР менше, ніж у води. Отже $\sigma_{\text{ПАР}}$ завжди менше $\sigma_{\text{води}}$.

Процес спонтанного підвищення концентрації речовини на межі поділу фаз називається *адсорбцією*.

Величина адсорбції визначається різницею концентрацій *адсорбату* (речовина, що адсорбується) в поверхневому шарі *адсорбенту* (речовина, що адсорбує) і дотичних фазах. Зазвичай її позначають буквою Γ . Вимірюється адсорбції в *кіломолях на квадратний метр*. Зв'язок між величиною адсорбції (Γ), поверхневим натягом (σ) і концентрацією розчиненої адсорбуючої речовини (C) виражається рівнянням *Гіббса*:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dC} \right) = - \frac{C \cdot \Sigma}{RT}.$$

Адсорбційна здатність ПАР визначається *поверхневою активністю* Σ – це величина зміни поверхневого натягу при введенні перших порцій ПАР:

$$\Sigma = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}.$$

Відповідно до *правила Дюкло–Траубе*, поверхнева активність на межі «водний розчин – газ» в гомологічних рядах органічних речовин дифільної природи тим більше, чим довше їх вуглеводневий радикал; при кімнатній температурі вона збільшується в середньому в 3,2 разу на кожен групу $-\text{CH}_2-$. Отже, при малих концентраціях розчину всі групи $-\text{CH}_2$ рівноцінні, тобто займають по відношенню до поверхні однакове положення, взаємодіючи з нею з однаковою енергією. Це можливо тільки при горизонтальному розташуванні вуглеводневих радикалів на поверхні (рис. 7.12а). Величину адсорбції ПАР на поверхні поділу «рідина – газ» при постійній температурі можна знайти із залежності $\sigma = f(C)$, яка легко визначається експериментально.

У 1908 р. Б. *Шишковський* запропонував рівняння, яке пов'язує поверхневий натяг з концентрацією розчинів ПАР в широкому інтервалі концентрацій:

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right),$$

тут B – безрозмірна константа, приблизно однакова для всіх членів гомологічного ряду ПАР, молекули якого мають одну функціональну групу; $1/A$ – константа, яка при постійній температурі залежить від довжини вуглеводневого радикала. Після диференціювання рівняння Шишковського і підстановки набутого значення похідної в рівняння Гіббса отримаємо:

$$\Gamma = \frac{\sigma_0 B}{RT} \cdot \frac{(1/A) \cdot C}{1 + (1/A) \cdot C}.$$

Позначивши постійні $\sigma_0 \cdot B / RT$ через Γ_∞ , а $1/A$ – через b , отримаємо рівняння ізотерми адсорбції *Ленгмюра*:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

де Γ_∞ – константа, що характеризує граничну адсорбцію речовини в поверхневому шарі.

При досить великих концентраціях розчину поверхневий шар повністю насичений молекулами ПАР, тому поверхневий натяг розчину досягає мінімального, а адсорбція – максимального значення.

Гранична адсорбція Γ_{∞} не залежить від довжини вуглеводневого радикала. Тому площа, займана молекулою ПАР в насиченому поверхневому шарі, постійна для всіх членів даного гомологічного ряду. Товщина ж шару δ закономірно зростає зі збільшенням числа атомів карбону в аліфатичному радикалі молекули при вертикальній орієнтації молекул ПАР в насичених моношарах, що мають назву «частокіл Ленгмюра» (див. рис. 7.126).

7.9.3 ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ «ТВЕРДЕ ТІЛО – РІДИНА»

Поверхневі явища на межі поділу тверде тіло – рідина лежать в основі утворення, стійкості і руйнування ліозолів; визначають процеси змочування і адсорбції з розчинів.

7.9.3.1 ЗМОЧУВАННЯ

Поведінка краплі рідини на поверхні твердого тіла залежить від інтенсивності взаємодій всіх речовин, утворюючих в такій системі межу поділу фаз – тверде тіло (Т), рідина (Р) і газ (Г) або інша рідина, що не змішується з першою. Поверхня краплі рідини, яка контактує з газовою фазою або іншою, менш полярною рідиною, утворює з поверхнею твердого тіла *краєвий кут змочування* Θ (рис. 7.13).

Кут Θ береться завжди з боку більш полярної рідини. Периметр змочування (коло краплі на поверхні твердого тіла) є межею взаємодії всіх трьох фаз – твердої, рідкої, газоподібної (або іншої рідини). Тобто, утворюється трифазна система, яка поділена поверхнями, кожна з яких характеризується своєю питомою вільною поверхневою енергією $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТР}$, $\sigma_{РГ}$, відповідно на межі поділу «тверде тіло – газ», «тверде тіло – рідина» і «рідина – газ».

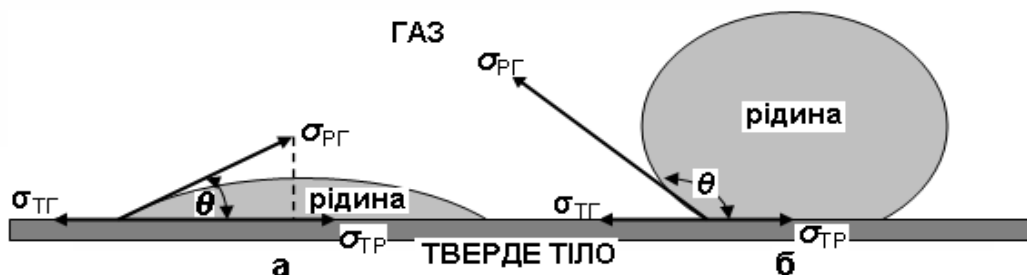


Рис. 7.13 – Схема, яка ілюструє змочування (а) і незмочування (б) твердого тіла рідиною.

У кожній точці межі зіткнення трьох фаз по периметру змочування на одиницю довжини діють сили $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТР}$ і $\sigma_{РГ}$, що позначені на рис. 7.13 векторами, направленими по дотичній до відповідної поверхні розділу.

Коли векторна сума цих сил дорівнює нулю, встановлюється

рівноважний краєвий кут Θ . В стані рівноваги маємо:

$$\sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ТР}} + \sigma_{\text{РГ}} \cos \Theta .$$

Звідси легко отримати рівняння Юнга:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТР}}}{\sigma_{\text{РГ}}} .$$

Величина $\cos \Theta$ характеризує здатність рідини змочувати поверхню твердого тіла:

- якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то така рідина повністю змочує поверхню. Це має місце бути, при $1 > \cos \Theta > 0$ (рис. 7.13а).
- якщо молекули рідини взаємодіють один з одним значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, то рідина частково змочує поверхню. Це буде при $0 > \cos \Theta > -1$ (рис. 7.13).

Із зменшенням $\sigma_{\text{РГ}}$ збільшується $\cos \Theta$, тому рідини з меншим поверхневим натягом краще змочують різні поверхні.

Так, вуглеводні ($\sigma_{\text{РГ}} = 20 - 30 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$) змочують практично всі тверді тіла; вода ($\sigma_{\text{РГ}} = 73 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$) змочує тільки метали, скло, неорганічні солі; ртуть ($\sigma_{\text{РГ}} = 480 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$) змочує лише деякі метали.

Поверхні, вибірково змочувані водою ($\cos \Theta > 0$), називають *гідрофільними* або *олеофобними*. Ними володіють тверді тіла з сильно вираженою міжмолекулярною взаємодією: метали, скло, оксиди і гідроксиди металів, більшість кисневмісних солей.

Коли ж тверде тіло краще змочується органічною рідиною, то крапля води дає тупий краєвий кут ($\cos \Theta < 0$). Ці поверхні мають назву *гідрофобні*, або *олеофільні*. Такими поверхнями володіють більшість твердих органічних сполук, а інколи і неорганічні речовини, наприклад сульфід металів.

7.9.3.2 АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ

Розчин складається, принаймні, з двох компонентів – розчинника і розчиненої речовини, тому адсорбція з розчинів – це адсорбція з суміші. Молекули розчинника конкурують з молекулами розчиненої речовини (*адсорбат*) за адсорбційні центри на поверхні твердого тіла (*адсорбент*), це ускладнює адсорбцію і уповільнює встановлення адсорбційної рівноваги.

Адсорбція з розчинів на твердому тілі істотно розрізняється для неелектролітів, коли адсорбують молекули розчиненої речовини, і для електролітів, коли адсорбують іони адсорбата.

7.9.3.2.1 МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ

Величину молекулярної адсорбції зазвичай визначають за різницею концентрацій розчиненої речовини до (c_0) і після (c_p)

адсорбції:

$$a = \frac{(c_0 - c_p) V}{m S_{\text{уд}}},$$

де V – об'єм розчину, з якого походить адсорбція; m – маса адсорбенту; $S_{\text{уд}}$ – питома поверхня адсорбенту, визначена в даному випадку як поверхня одиниці маси речовини.

Залежність величини адсорбції від рівноважної концентрації адсорбата описується тими ж рівняннями, що і для межі поділу «рідина – газ» і «тверде тіло – газ». Адсорбція розчинника призводить до різних відхилень ізотерм адсорбції від їх звичайного вигляду і навіть до «*негативної адсорбції*» розчиненої речовини.

Адсорбція адсорбата дифільної природи (ПАР) з води підвищується зі зростанням їх молекулярної маси і пониженням розчинності. Цим обумовлено виконання правила Дюкло–Траубе також при адсорбції ПАР з водних розчинів на гідрофобних адсорбентах. Якщо ж розглядувати адсорбцію в одному і тому ж гомологічному ряду ПАР на гідрофільному адсорбенті з розчинів в малополярному розчиннику, то підвищення розчинності в ньому дифільних молекул при збільшенні молекулярної маси призводить до обернення правила Дюкло–Траубе:

*подовження ланцюга на кожну групу -CH₂-
призводить до пониження адсорбції ПАР.*

7.9.3.2.2 АДСОРБЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Іони електролітів можуть адсорбувати на поверхні твердого тіла з різною інтенсивністю і за різними механізмами, причому на їх адсорбцію впливає заряд поверхні, наявність на ній раніше адсорбованих іонів, геометричні параметри іонів адсорбата і адсорбенту.

Розглянемо поверхню кристала йодиду срібла (рис. 7.14). Правильне чергування позитивних і негативних іонів Ag^+ і Γ^- у вузлах кристалічної решітки через різні причини може порушуватися при збереженні електронейтральності кристала в цілому. Незаповнене іоном Ag^+ вакантне місце в мікроділянці А призводить до появи негативного заряду, а відсутність іона Γ^- у вузлі кристалічної решітки в мікроділянці D створює надлишковий позитивний заряд. Якщо при кристалізації у вузол кристалічної решітки потрапляє замість іона Ag^+ іон Γ^- (мікроділянка В), то він забезпечує цій мікроділянці надлишковий негативний заряд. Заміна іона Γ^- іоном Ag^+ в мікроділянці С створює позитивний заряд на цій ділянці поверхні.

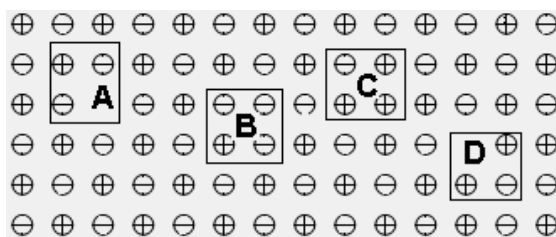


Рис. 7.14 – Схематичне зображення ділянки поверхні кристала AgI.

Зануримо нейтральний кристал з такими зарядженими мікроділянками в розчин електроліту, наприклад, KNO_3 .

Позитивні іони K^+ , під впливом сил електростатичного тяжіння, притягуються до негативно заряджених мікроділянок поверхні A і B, а іони NO_3^- – до позитивно заряджених мікроділянок C і D. Електростатичним силам тяжіння протидіють сили теплового хаотичного руху іонів в рідині, які прагнуть повернути іони K^+ і NO_3^- в розчин. Оскільки іони K^+ і NO_3^- з іонами кристалічної решітки дають сполучення KI і AgNO_3 , які добре розчинні і повністю дисоціюють у воді, то силам теплового руху іонів допомагає і висока дисоціююча здатність розчинника, внаслідок чого закріплення іонів K^+ і NO_3^- на поверхні AgI не відбувається.

Якщо ж кристали AgI поміщені в розчин електроліту, дисоціюючого на іони, які з іонами ґрат адсорбенту Ag^+ і I^- утворюють важкорозчинні сполуки, на допомогу електростатичним силам тяжіння приходять сили хімічної спорідненості. Тут діє *правило Панета–Фаянса*:

на поверхні твердого тіла адсорбують, головним чином, ті іони, що здатні добудувати кристалічну решітку.

Такими є іони, які входять до складу кристалічної решітки твердого тіла або ізоморфні їм. Якщо кристали AgI занурені в розчин KI, на їх поверхні міцно адсорбують іони I^- , зумовлюючи тим самим її надлишковий негативний заряд. При зануренні AgI в розчин AgNO_3 , на поверхні адсорбуватимуть іони Ag^+ , які заряджують поверхню AgI позитивно. Якщо AgI привести в контакт з розчином, який містить іони Cl^- , Br^- , CN^- , CNS^- , що ізоморфні іонам I^- , то вони також міцно адсорбуватимуть поверхнею, внаслідок чого остання набудуватиме негативного заряду.

7.9.3.2.3 ІОНООБМІННА АДСОРБЦІЯ

Адсорбція іонів певного вигляду зумовлює поверхні відповідний заряд, внаслідок чого на межі поділу «тверде тіло – розчин» виникає стрибок потенціалу. Такі іони мають назву *потенціалвизначальні*. Електроліт, який містить в своєму складі ці

іони, називається *неіндиферентним* (в протилежному випадку – це *індиферентний* електроліт).

Адсорбція потенціалвизначальних іонів призводить до порушення електронейтральності твердого тіла. Для її збереження заряджена поверхня притягує і утримує поблизу себе деяку кількість протилежно заряджених іонів електроліту (*протиіонів*), які не здатні добудувувати кристалічну решітку. Назвемо адсорбцію протиіонів, *первинною адсорбцією*. Останні адсорбують не безпосередньо на поверхні твердого тіла, а зосереджуються в шарі рідини поблизу неї, утворюючи разом з потенціалвизначальними іонами *подвійний електричний шар* (ПЕШ). При цьому потенціалвизначальні іони утворюють внутрішню, а протиіони – зовнішню обкладинку ПЕШ.

Якщо в систему, в якій знаходиться тверде тіло, що несе на своїй поверхні ПЕШ, додати розчин іншого електроліту, відбувається *вторинна адсорбція* протиіонів – *іонообмінна адсорбція* (іонний обмін). Вона полягає в обміні протиіонів зовнішньої обкладинки ПЕШ на іони того ж знаку з доданого електроліту. Основна властивість іонообмінної адсорбції – її *еквівалентність*. *Іонний обмін* – це зворотний процес, тому для його опису використовують *закон діючих мас*. Відповідно до цього закону, *Нікольській* вивів рівняння для

іонообмінної адсорбції електролітів:
$$\frac{x_1^{1/z_1}}{x_2^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}},$$

де x_1 і x_2 – вміст іонів, що обмінюються, в подвійному електричному шарі адсорбенту; a_1 і a_2 – активності тих же іонів в розчині; z_1 і z_2 – валентності іонів, що обмінюються; K – константа іонного обміну, залежна від хімічної природи іонів.

Лекція 29

7.10 ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

На попередній лекції, при розгляді адсорбції електролітів, ми відзначили, що в процесі адсорбції потенціалвизначальних іонів і первинної адсорбції протиіонів на межі поділу «тверде тіло – розчин електроліту» утворюється *подвійний електричний шар* (ПЕШ).

Це неєдиний механізм, за яким поверхня твердого тіла в рідкому середовищі може придбати заряд. Розгледимо утворення поверхневого заряду і ПЕШ на прикладі оксиду кремнію (IV).

Поверхня SiO_2 покрита групами $-\text{OH}$, міцно зв'язаними з поверхневими атомами кремнію (рис. 7.15).

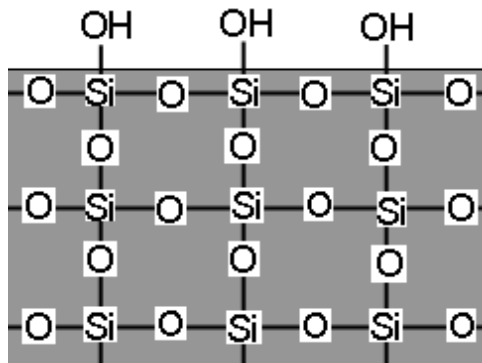
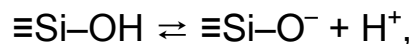


Рис. 7.15 – Схема будови поверхневого шару гідратованого оксиду кремнію (IV).

Силанольні групи у воді здатні дисоціювати за схемою:



внаслідок чого поверхня набуває негативного заряду. Густина цього заряду залежить від концентрації силанольних груп і ступеня їх дисоціації. Іони гідрогену утворюють шар протиіонів, компенсуючи поверхневий заряд. В разі амфотерних сполук поверхневі угруповання дисоціюють залежно від рН середовища за кислотним або основним механізмом.

Таким чином, на межі поділу фаз завжди існує подвійний електричний шар.

7.10.1 ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА

ПЕШ на межі поділу дисперсної фази і дисперсійного середовища обумовлює можливість взаємодії дисперсних систем з електричним полем. Ефекти, пов'язані з відносним переміщенням двох фаз під дією електричного поля або з виникненням різниці потенціалів при переміщенні цих фаз щодо один одного, мають назву *електрокінетичні явища*.

7.10.1.1 ЕЛЕКТРОФОРЕЗ

Електрокінетичні явища в колоїднодисперсних системах і пов'язану із цим явищем наявність електричних зарядів у колоїдних частинок відкрив Ф. Ф. Рейсс (1808 р.).

У своєму класичному досліді Рейсс показав, що під дією зовнішнього електричного поля дисперсна фаза переміщується в дисперсійному середовищі до протилежно зарядженого електроду. Це явище отримало назву *електрофорез*.

Швидкість електрофорезу прямо пропорційна градієнту електричної напруги.

При електрофорезі, як і при електролізі, можуть відбуватися осідання (*седиментація*) і розрядка частинок дисперсної фази на електроді.

Дорн (1878 р.) дослідним шляхом встановив, що при осіданні частинок дисперсної фази в рідині виникає різниця потенціалів (*ефект Дорна*). Таке зворотне електрофорезу явище можна виявити, якщо ввести два електроди на різній висоті в розчин електроліта в якому осідають (або спливають) частинки. Спостережувана при цьому різниця потенціалів одержала назву *потенціал седиментації*.

7.10.1.2 ЕЛЕКТРООСМОС

Рейсс виявив також, що в дисперсній системі з нерухомою дисперсною фазою (пористі тіла, капіляри) під дією електричного поля переміщується дисперсійне середовище – явище *електроосмоса*.

Кількість перенесеної крізь пористе тверде тіло рідини прямо пропорційна силі струму в системі.

Квінке (1859 р.) поставив дослід, у якому спостерігав різницю потенціалів на протилежних сторонах пористої мембрани, крізь яку механічним шляхом продавлював розчин електроліту. Це явище, зворотне електроосмосу, називається *ефектом Квінке*, а виникаюча різниця потенціалів – *потенціалом протікання*.

Потенціал протікання прямо пропорційний різниці тиску по обидві сторони мембрани, не залежить від площі і товщини діафрагми і кількості протікаючої рідини.

7.10.2 БУДОВА ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ

Вперше про утворення й будову подвійного електричного шару було висловлено Квінке (1859 р.) і розвинене в роботах Гельмгольца (1879 р.). Надалі теорія будови ПЕШ отримала свій розвиток у роботах Гуї (1910 р.), Штерна (1924 р.) і радянських вчених – Фрумкіна (1930 р.) і Дерягіна (1945 р.).

7.10.2.1 БУДОВА ПЕШ ЗА КВІНКЕ Й ГЕЛЬМГОЛЬЦЕМ

На думку Квінке і Гельмгольца, ПЕШ нагадує собою плоский конденсатор.

За Гельмгольцем, утворення ПЕШ відбувається у такий спосіб. Спочатку на поверхні часток адсорбується переважно один з іонів, який і надає поверхні свій знак заряду. Далі під впливом електростатичних сил тяжіння *компенсуючі іони* (ті, що мають протилежний заряд адсорбованим іонам) прагнуть якомога ближче розташуватися до поверхні колоїдної частинки. В результаті утворюються два шари іонів (дві обкладинки конденсатора), з яких один розташований на поверхні, другий – у розчині, на відстані

іонного радіуса (δ). Така система іонів (у цілому вона нейтральна) отримала назву подвійного електричного шару по Гельмгольцу (рис. 7.16). Різниця потенціалів (ϕ_0) у такому ПЕШ змінюється круто й відбувається вже в межах іонного радіуса.

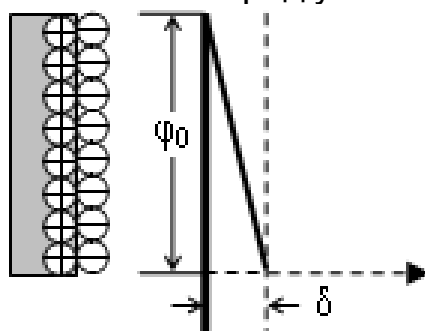


Рис. 7.16 – Будова ПЕШ за Гельмгольцем і падіння в ньому потенціалу ϕ_0 .

7.10.2.2 БУДОВА ПЕШ ЗА ГУЇ

З розвитком теорії електролітичної дисоціації і введенням поняття про іони з'явилася теорія, розвинена в роботах Гуї, відповідно до якої ПЕШ має дифузійну будову (рис. 7.17).

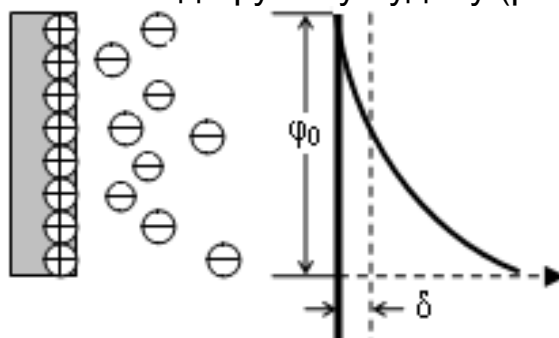


Рис. 7.17 – Будова ПЕШ за Гуї й падіння в ньому потенціалу ϕ_0 .

Гуї вважав, що під впливом двох взаємно протилежних сил (електростатичного тяжіння й теплового руху частинок в рідині) протиіони утворюють біля твердої поверхні адсорбенту (колоїдної частинки) дифузійну іонну атмосферу. Причому концентрація протиіонів (а значить і різниця потенціалів ϕ_0), найбільша біля зарядженої поверхні твердої фази, убуває пропорційно збільшенню відстані від межі поділу фаз, тобто плавно і рівномірно по напрямку усередину розчину.

7.10.2.3 БУДОВА ПЕШ ЗА ШТЕРНОМ

Надалі теорія будови ПЕШ здобула свій розвиток у роботах Штерна. Він врахував, що іони мають цілком певні розміри, і центри їх не можуть підійти до зарядженої поверхні ближче, чим на відстань іонного радіуса. За Штерном, тільки частина іонів перебуває на

молекулярній відстані від поверхні, утворюючи гельмгольцевський плоский конденсатор (рис. 7.18, лінія AA), інша частина іонів утворює дифузійний подвійний шар (ділянка кривої NK).

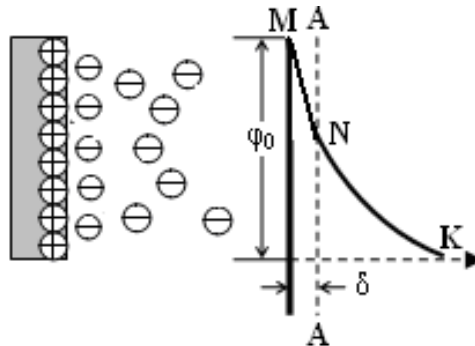


Рис. 7.18 – Схема будови ПЕШ за Штерном

«+» і «-» – позитивні і негативні іони, які утворюють подвійний електричний шар (вільні іони електроліту на малюнку не показані).

У розведених розчинах структура ПЕШ наближається до структури шару Гуї, а при підвищенні концентрації – до шару Гельмгольца. Таким чином, структура подвійного шару залежить не від механізму виникнення зарядів на поверхні колоїдних частинок (тобто неважно – виникають вони шляхом виборчої адсорбції іонів з розчину або шляхом дисоціації іоногенних груп молекул на поверхні), а від щільності розташування зарядів на ній. Згідно уявленням Штерна, тут можливі два випадки –

1. якщо поверхня не проводить струм і заряди (тобто адсорбовані іони або іоногенні групи) розташовані на відносному віддаленні друг від друга (рідко), навколо кожного заряду (відповідно до теорії Дебая-Хюккеля) в розчині виникає іонна атмосфера.
2. якщо ж заряди на поверхні колоїдної частки розташовані щільно й, тим більше, якщо поверхня проводить струм, то за рахунок усупільнення іонних атмосфер окремих зарядів утвориться структура подвійного електричного шара.

7.10.2.4 СУЧАСНА ТЕОРІЯ БУДОВИ ПЕШ

Подальший розвиток теорія будови ПЕШ здобула в працях радянських учених А. Н. Фрумкіна й Б. В. Дерягіна. Відповідно до сучасної теорії подвійного електричного шару знайшли пояснення електрокінетичні й електрокапілярні явища, а також проблеми будови й стійкості колоїдних розчинів.

Сучасна теорія будови ПЕШ стверджує, що при відносному рухові рідкої й твердої фаз площа ковзання їх лежить на деякій відстані від твердої фази (рис. 7.19, лінія ВВ – *площина ковзання*). Таким чином, шар рідкої фази товщиною в 2-3 молекули при відносному рухові фаз залишається нерухомим і переміщується

разом з твердою фазою. Іншими словами, безпосередньо на поверхні колоїдної частинки існує так званий адсорбційний шар, який включає не тільки потенціалутворюючі іони (знак яких протилежний знаку твердої фази), але й частина протиіонів, які у звичайних умовах (коли частинка не рухається) вважаються нерухомими і які, при рухові колоїдної частинки, переміщуються разом з нею.

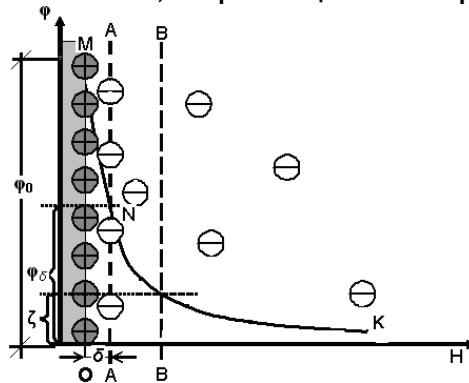


Рис. 7.19 – Схема будови ПЕШ згідно сучасної теорії

Сучасні уявлення про утворення та будову ПЕШ коротко можна викласти так. У електричному полі зарядженої поверхні іони з протилежними знаками випробовують тяжіння, а з однойменними – відштовхування. В той же час хаотичний тепловий рух розсіює іони, прагнучи розподілити їх рівномірно за всім об'ємом розчину. Поблизу межі поділу фаз переважає електричне поле і протиіони концентруються біля поверхні. Крім того, іони притягуються до поверхні також силами міжмолекулярної взаємодії. У міру видалення від межі поділу фаз ці сили тяжіння слабшають, починає переважати теплове розсіювання, надлишок протиіонів зменшується і концентрація їх наближується до концентрації електроліту в системі. Під впливом цих протидіючих факторів формується шар протиіонів, сумарний заряд яких повністю компенсує заряд твердої поверхні.

Потенціалвизначальні іони (на рис. 7.19 це катіони) закріплені нерухомо в площі межі поділу твердої (заштрихована частка) і рідкої (не заштрихована частка) фаз (лінія **OM**) і утворюють *внутрішню*, а протиіони (аніони) – *зовнішню обкладку* ПЕШ.

Ті з протиіонів, які утримуються поблизу поверхні за рахунок спільної дії сил електростатичного тяжіння і специфічної адсорбції, утворюють *адсорбційну частину* зовнішньої обкладки (шар Штерна). Вони досить міцно закріплені в плоскості **AA** на відстані δ від поверхні, яка відповідає подвоєному радіусу іонів. Решта частка протиіонів, яка необхідна для повної компенсації поверхневого заряду, знаходиться в *дифузній частині* зовнішньої обкладки ПЕШ (шар Гуї).

Основною характеристикою ПЕШ є потенціал електричного поля ϕ – це робота з перенесення одиниці заряду з даної точки поля

усередині ПЕШ в глибину об'єму рідини, де концентрації позитивних і негативних зарядів рівні.

Потенціал на поверхні поділу фаз називається *поверхневим*, або φ_0 – *потенціалом*. На межі шару Штерна і дифузного шару – зосереджений *адсорбційний*, або φ_δ – потенціал. Значення поверхневого потенціалу визначається *густиною поверхневого заряду* σ_0 . Електричний потенціал ПЕШ зменшується від свого максимального значення на поверхні φ_0 до нуля за межами шару Гуї (в об'ємі рідини).

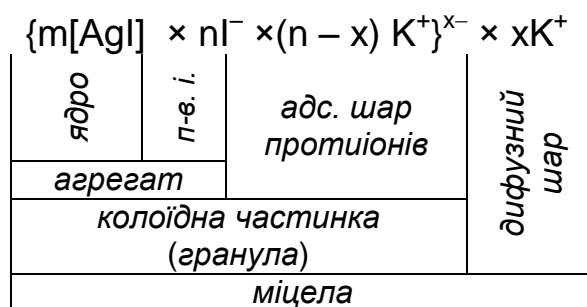
В межах шару Штерна спостерігається прямолінійне зменшення потенціалу зі збільшенням відстані (як в плоскому конденсаторі) від значення φ_0 до φ_δ (на рис. 7.19. лінія **MN**). У дифузному шарі потенціал зі збільшенням відстані зменшується від значення φ_δ до нуля за експоненціальним законом Больцмана (на рис. 7.19 лінія **NK**).

Важливу в будові ПЕШ лінію **ВВ** (*площина ковзання*) обговоримо більш докладно нижче.

7.10.3 БУДОВА МІЦЕЛ ЛІОФОБНИХ ЗОЛІВ

Розглянемо частинку дисперсної фази золю AgI, що знаходиться в розбавленому розчині KI. Згідно правилу *Панета–Фаянса* (див. розділ 7.9.3.2.2), іони Γ адсорбуються на поверхні, утворюючи шар потенціалвизначальних іонів; протиіонами є іони K^+ . Частинка дисперсної фази разом із утворюючими ПЕШ зарядами (в даному випадку іонами Γ і K^+) називається *міцелюю*.

Склад міцели відображають *міцелярною формулою*. Міцелю золю AgI, стабілізованого KI, можна представити наступною формулою:



Усередині міцели знаходиться *ядро*, AgI, що складається з деякого числа (m) молекул. Асоціат молекул AgI разом з адсорбованими на ньому потенціалвизначальними іонами (*п-в.і.*) називають *агрегатом* міцели. Агрегат разом з адсорбованим шаром протиіонів складає *колоїдну частинку*. На відміну від міцели, яка завжди електронейтральна, колоїдна частинка має заряд, в нашому випадку негативний ($x-$).

У формулі міцели $m(AgI)$ відповідає кількості молекул AgI , що містяться в ядрі міцели, nI^- – кількості потенціалвизначальних іонів, $(n - x) K^+$ – кількості протиіонів в адсорбційному шарі Штерна, xK^+ – кількості протиіонів, що знаходяться в дифузному шарі Гуї. Зазвичай $m > n$.

7.10.4 ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Як вже наголошувалось вище, всі електрокінетичні явища пов'язані з існуванням на межі поділу фаз ПЕШ.

При взаємному переміщенні рідини і дисперсної фази колоїду, певний шар рідини, прилеглий до поверхні і міцно зв'язаний з нею силами міжмолекулярної взаємодії, складає з частинкою дисперсної фази нерозривне ціле. Іони, що перебувають в цьому шарі рідини, переміщуються (або залишаються нерухомими) разом з дисперсною фазою. До такого шару рідини входять: потенціалвизначальні іони, закріплені безпосередньо на межі поділу фаз; протиіони, зосереджені в адсорбційному шарі Штерна, і частина протиіонів дифузної частини ПЕШ. Границя, по якій дисперсна фаза (міцела) і дисперсійне середовище зміщуються один щодо одного, знаходиться в дифузному шарі протиіонів і називається *площиною ковзання* (рис. 7.19, лінія **ВВ**). Потенціал площини ковзання називається *електрокінетичним*, або *дзета- (ζ -) потенціалом*.

Швидкість електрофорезу і електроосмосу, потенціали протікання і седиментації цілком залежать від величини ζ -потенціалу. Отже, названі електрокінетичні явища визначаються не спільним зарядом σ_0 і потенціалом φ_s поверхні, а зарядом і потенціалом на площині ковзання, тобто електрокінетичним потенціалом.

Лекція 30

7.11 СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Вище вже наголошувалося, що мікрогетерогенні системи принципово термодинамічно нестійкі. Це обумовлено високою розвиненою поверхнею поділу фаз (S) і величезною вільною поверхневою енергією (G_s) таких систем:

$$G_s = \sigma \times S.$$

Відомо, чим менше вільна поверхнева енергія системи, тим вона більш термодинамічно стійка. Одним з шляхів зменшення енергії Гіббса системи ϵ , як видно з наведеної формули, зменшення поверхні поділу між фазами, тобто об'єднання декількох дрібних часток у великі, з меншою поверхнею. Такий процес має назву – *коагуляція* (при злипанні твердих частинок) або *коалесценція* (при злитті рідких або газоподібних частинок).

7.11.1 АГРЕГАТИВНА І СЕДИМЕНТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Дисперсні системи можуть коагулювати незабаром після їх отримання або в процесі отримання, але можуть протягом довгого часу зберігати властивий їм ступінь дисперсності і однорідний розподіл за всім об'ємом, який займає система. Проте незалежно від тривалості існування системи в стабілізованому стані ці системи термодинамічне нестійкі, тому можна говорити тільки про стійкість дисперсних систем протягом певного проміжку часу, тобто в кінетичному сенсі.

З принциповою термодинамічною стійкістю дисперсних систем пов'язана *агрегативна стійкість*, що визначається як здатність системи зберігати первинний ступінь дисперсності.

Стійкість дисперсних систем можна характеризувати також їх здатністю зберігати рівномірний розподіл частинок за всім об'ємом системи. Це – *седиментаційна стійкість*, яка тим більше, чим вище ступінь дисперсності.

Агрегативна і седиментаційна стійкість високодисперсних систем тісно зв'язані між собою.

Поки колоїдний розчин зберігає агрегативну стійкість, він і седиментаційно стійкий. Втрата через які-небудь дії агрегативної стійкості призводить до коагуляції золю. Якщо при агрегації утворюються досить крупні частинки, то система втрачає седиментаційну стійкість і під дією сили тяжіння відбувається розділення фаз дисперсної системи, причому агреговані частинки утворюють осад.

7.11.2 ФАКТОРИ, ЯКІ ВПЛИВАЮТЬ НА СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Коагуляція може бути викликана різноманітними зовнішніми діями на систему:

- механічним перемішуванням;
- обробкою в ультразвуковому полі;
- підвищенням температури або заморожуванням;
- дією іонізуючих випромінювань і так далі.

Для ліофобних золів, крім перелічених факторів, характерна ще і надзвичайно висока чутливість до добавок електролітів, оскільки їх стабілізація здійснюється, головним чином, електричними силами відштовхування іонних атмосфер міцел.

7.11.2.1 ВПЛИВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА БУДОВУ ПЕШ І ζ -ПОТЕНЦІАЛ МІЦЕЛ

Стан ПЕШ міцел характеризується щільністю заряду на поверхні і в шарі Штерна, а також ефективною товщиною дифузної

частини шару та поверхневим, адсорбційним і ζ -потенціалом, який можна визначити експериментально.

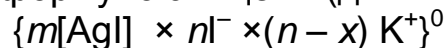
У простих випадках (за відсутності явищ, що ускладнюють процес), зв'язок між ζ -потенціалом, кількісною характеристикою електрокінетичного явища і параметрами стану системи визначається рівняннями:

- для електрофорезу $\zeta = \frac{\eta U}{\epsilon \epsilon_0 H}$;
- для електроосмосу $\zeta = \frac{\eta K Q}{\epsilon \epsilon_0 I}$;
- для потенціалу протікання $\zeta = \frac{\eta K E}{\epsilon \epsilon_0 \Delta P}$;

де U – лінійна швидкість електрофорезу при градієнті потенціалу H ; Q – об'ємна швидкість електроосмосу при силі струму в системі, рівній I ; E – потенціал протікання, що виникає при перепаді тиску ΔP ; η , K і ϵ – відповідно в'язкість, питома електропровідність і діелектрична проникність дисперсійного середовища; ϵ_0 – діелектрична постійна.

Ці величини можна визначати експериментально і розраховувати значення ζ -потенціалу дисперсної фази (міцел). Індиферентні електроліти (такі, що не містять в своєму складі іонів, які можуть бути потенціалвизначаючими), не змінюють щільність поверхневого заряду і поверхневий потенціал. При додаванні таких електролітів до системи, вони можуть обмінюватись з протиіонами зовнішньої обкладинки ПЕШ. При підвищенні концентрації і валентності таких іонів їх вміст в адсорбційній частині ПЕШ (шар Штерна) збільшується, а адсорбційний потенціал ϕ_δ зменшується. Одночасне збільшення іонної сили розчину призводить до стискування дифузної частини ПЕШ. Дія цих чинників знижує ζ -потенціал при незмінному положенні площини ковзання.

При певній концентрації електроліту ζ -потенціал гранули стає рівним нулю; такий стан колоїдної частинки називається *ізоелектричним*. Тут формулою міцели (див. 7.10.3) є гранула:



Деякі протиіони, які додаються до системи, дуже сильно взаємодіють з поверхнею частинок за рахунок адсорбційних сил. Такі полівалентні іони з високою поляризуючою здатністю (наприклад, Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+}) або іони з великою власною поляризуємістю (крупні органічні іони), можуть адсорбуватися в шарі Штерна не лише за іонообмінним механізмом, але і за рахунок специфічних адсорбційних сил. При цьому їх кількість в шарі Штерна

може стати такою, що щільність заряду протиіонів у адсорбційному шарі стає більше щільності заряду потенціалвизначальних іонів. Для збереження електронейтральності ПЕШ в цілому дифузний шар формується з іонів, заряджених однойменно з потенціалвизначальними. При цьому адсорбційний потенціал ϕ_δ і ζ -потенціал змінюють знак.

Неіндиферентні електроліти (такі, що містять потенціалвизначальні іони), на відміну від індиферентних, впливають на поверхневий заряд і потенціал частинок.

Цей вплив носить радикальний характер, якщо електроліт, який додається до системи, містить потенціалвизначальні іони з протилежним за знаком зарядом тим, які були на поверхні міцел. При додаванні таких електролітів до системи, їх іони додатково адсорбуються на поверхні часток, що веде до зміни не лише величини але і знаку заряду поверхні σ_0 і поверхневого потенціалу ϕ_s , а отже, значень ϕ_δ і ζ -потенціалів.

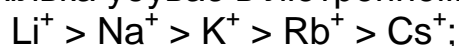
7.11.2.2 ПОРІГ КОАГУЛЯЦІЇ

Мінімальна концентрація електроліту, яка викликає коагуляцію золю, має назву *порог коагуляції* (ПК), що виражається зазвичай в мілімолях електроліту на літр золю. Величина, зворотна ПК, називається *коагулюючою здатністю* електроліту.

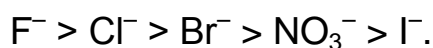
Найважливіші закономірності коагуляції золів електролітами знайшли відображення в *правилах Шульце – Гарді*:

1. коагулюючу дію виявляє іон, який має заряд протилежного знаку по відношенню до заряду поверхні частинок;
2. коагулююча дія електроліту проявляється тим сильніше, чим вище валентність іона, що викликає коагуляцію;
3. коагулююча дія іона зростає не пропорційно його валентності, а в набагато більшому ступені.

Порог коагуляції одновалентних іонів в 50 – 80 разів вище, ніж двовалентних, і в 500 – 800 разів вище, ніж тривалентних іонів. У іонів з однаковою валентністю ПК слабо залежать від їх індивідуальних особливостей, зокрема від радіусу. Так, наприклад, поріг коагуляції солей лужних металів по відношенню до негативних золів, як правило, декілька убуває в ліотропному ряді:



однозарядні аніони за їх впливом на позитивні золи в порядку убування порогів коагуляції також розташовуються в ліотропному ряді:



Інтерміцелярна рідина гідрозолей містить електроліти, інколи в значній концентрації. При додаванні до системи іншого електроліту

процес коагуляції відбувається під впливом, принаймні двох електролітів – що знаходився раніше в золі і доданого.

Якщо коагуляція золів здійснюється сумішшю двох електролітів, можливі три випадки:

1. *Адитивна дія* електролітів, яка сполучає значення порогів коагуляції кожного електроліту, узятого окремо.
2. Електроліти протидіють один одному, і для досягнення коагуляції золю необхідна більша кількість кожного з них, чим згідно правилу адитивності. Тут спостерігається *нададитивність* і *антагонізм* електролітів.
3. Електроліти допомагають один одному, а для коагуляції золя їх потрібно менш, ніж необхідно за правилом адитивності – це явище *синергізму* електролітів.

Коагуляція може відбуватися і при взаємодії частинок золю з іншими частинками, що відрізняються за складом або за величиною (*гетерокоагуляція*). Окремий випадок цього явища спостерігається при взаємодії двох стійких золів, в яких частинки несуть протилежні заряди, або коли речовини, що грають роль стабілізаторів в зливаних золях, взаємодіють з утворенням нерозчинної сполуки. Така *взаємна коагуляція* широко використовується для очищення природних вод від колоїдних суспензій. У воду вносять невелику кількість $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, або FeCl_3 . При цьому, позитивно заряджені золі гідроксидів (наприклад, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ або $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$), які утворюються при гідролізі цих сполук, взаємно коагулюють з негативно зарядженими частинками суспензії, утворюючи осад який швидко осідає.

7.11.3 ТЕОРІЯ СТІЙКОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Агрегативна стійкість дисперсних систем визначається співвідношенням сил тяжіння молекулярної природи і сил електростатичного відштовхування.

Виходячи з цього положення, радянські учені Б. В. Дерягін і Л. М. Ландау і, незалежно від них, голландські дослідники Е. Фервей і Дж. Овербек створили теорію стійкості мікрогетерогенних систем (теорія ДЛФО).

Суть цієї теорії така.

Міжмолекулярні (ван-дер-ваальсові) сили тяжіння між міцелами починають виявлятися на великих відстанях (H); зі зменшенням відстані ця взаємодія зростає за статичним законом (рис. 7.20, крива 1).

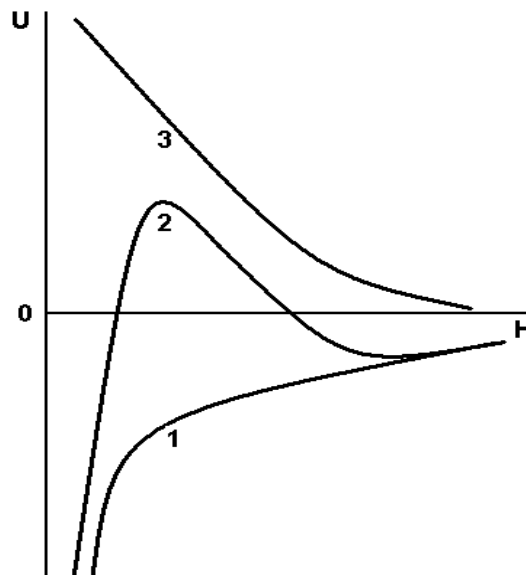


Рис. 7.20 – Потенційні криві взаємодії міцел колоїдних розчинів.

Сили електростатичного відштовхування виникають тільки при перекриванні дифузних частин подвійних електричних шарів частинок, що зближуються під дією сил тяжіння. Ці сили починають виявлятися на відстанях менших, ніж сили тяжіння, і зростають при зближенні міцел за експоненціальною залежністю (рис. 7.20, крива 3).

В агрегативностійких колоїдних розчинах сили тяжіння на дуже великих і дуже малих відстанях між міцелами перевищують сили відштовхування, проте на деяких певних відстанях сили відштовхування перевершують сили тяжіння. На результуючій потенційній кривій (рис. 7.20, крива 2) взаємодії частинок це відповідає позитивному максимуму енергії (U), що є *потенційним бар'єром*, який перешкоджає зближенню колоїдних частинок. Цей бар'єр можуть долати лише частинки з достатньо великою кінетичною енергією.

Отже, потенційний бар'єр є фактором, що перешкоджає агрегації частинок і забезпечує дисперсним системам тимчасову агрегативну стійкість. Якщо цей бар'єр за яких-небудь причин зникає, кожне зіткнення частинок стає ефективним і настає коагуляція.

Найбільш простим способом усунення бар'єру є додавання до системи електролітів. Електроліти завжди зменшують ϕ_δ -потенціал і стискають дифузну частку подвійного електричного шару.

7.11.4 КОНЦЕНТРАЦІЙНА І НЕЙТРАЛІЗАЦІЙНА КОАГУЛЯЦІЯ

Дерягін, вивчаючи стійкість дисперсних систем, ввів поняття *концентраційної коагуляції*, при якій поріг коагуляції не є зв'язаним зі значенням ϕ_δ -потенціала, а визначається тільки стискуванням

подвійного електричного шару. Для концентраційної коагуляції значення порогів коагуляції зворотно пропорційні валентності іонів, що викликають коагуляцію, в шостому ступені (закон *шостого ступеня* Дерягіна), тобто:

$$PK = k \cdot z^6,$$

де z – валентність іона, що викликає коагуляцію.

Цей вираз служить теоретичним обґрунтуванням емпіричного правила Шульце – Гарді.

У інших випадках при додаванні електролітів значення ϕ_δ -потенціала може знизитися настільки, що енергія відштовхування між частинками різко зменшиться. Коагуляція, що протікає за таким механізмом, отримала назву *нейтралізаційна*, оскільки вона відбувається при досить низьких значеннях ϕ_δ -потенціала, тобто при розрядці адсорбційного шару Штерна із-за зосередження в ньому протиіонів, що викликають коагуляцію.

Закон шостого ступеня Дерягіна виконується і в разі нейтралізаційного механізму коагуляції, якщо дотримується правило:

$$\phi_{\delta(\text{крит.})} \cdot z = \text{const},$$

де $\phi_{\delta(\text{крит.})}$ – потенціал шару Штерна, при якому відбувається коагуляція; z – валентність іонів, які викликають коагуляцію.

Концентраційний і нейтралізаційний механізм коагуляції є крайніми випадками, а в реальних системах вони діють спільно. У чистому вигляді концентраційна коагуляція може спостерігатися для сильно заряджених золів під впливом одновалентних іонів, що викликають коагуляцію, і мало знижують ϕ_δ . Коагуляція ж іонами з валентністю, рівною двом і більш, навіть для сильно заряджених золів відбувається переважно за нейтралізаційним механізмом, оскільки такі іони концентруються в шарі Штерна і значно знижують ϕ_δ -потенціал.

Лекція 31

7.12 КІНЕТИКА КОАГУЛЯЦІЇ

Швидкість коагуляції визначається, перш за все, числом *ефективних зіткнень* частинок за одиницю часу.

В кінетиці під ефективністю зіткнень (ϵ) розуміють відношення числа зіткнень, що викликали злипання (коагуляцію) частинок, до загального числа зіткнень між ними.

При $\epsilon = 1$ швидкість коагуляції визначається тільки числом зіткнень і не залежить від чинників, які впливають на взаємодію між частинками, наприклад, від концентрації електроліту (область III на рис. 7.21). При цьому спостерігається так звана *швидка коагуляція*.

До речі, при відсутності потенційного бар'єру на кривій 2 сумарної енергії взаємодії частинок (див. рис. 7.20), ефективність

зіткнень також складає $\varepsilon = 1$.

При $1 > \varepsilon > 0$ швидкість коагуляції визначається як числом зіткнень, так і дією різних чинників, що впливають на висоту потенційного бар'єру між частинками, що зближуються. Тут відбувається *повільна коагуляція* (область II на рис. 7.21).

При $\varepsilon = 0$, система агрегативно стійка і коагуляція не відбувається (область I на рис. 7.21).

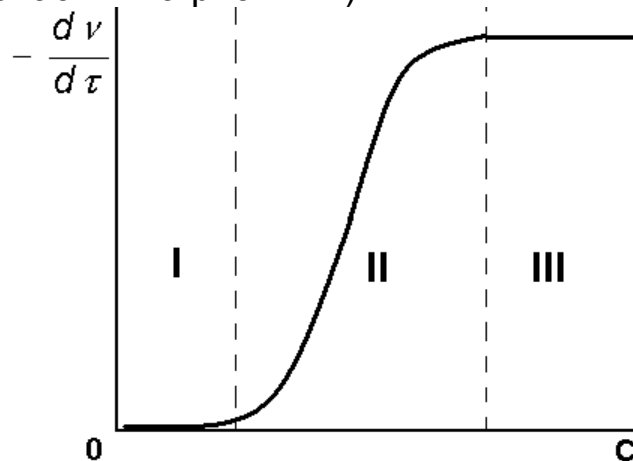


Рис. 7.21 – Залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту (C).

7.12.1 ТЕОРІЯ ШВИДКОЇ І ПОВІЛЬНОЇ КОАГУЛЯЦІЙ

Згідно теорії швидкої коагуляції Смолуховського (1917 р.), швидкість процесу залежить від концентрації частинок золю, інтенсивності броунівського руху і радіусу сфери дії сил тяжіння, взаємне перекривання яких у двох частинок, що зближуються, призводить до їх неминучого злипання.

В процесі агрегації первинних частинок утворюються подвійні; при зіткненні подвійної частинки з первинною утворюється потрійна потрійно з первинною або двох подвійних – четвертинна частинка і так далі.

Іншими словами, завжди стикаються тільки дві частинки – одночасне зіткнення трьох і більш частинок маловірогідне. Тому формально процес описується таким же кінетичним рівнянням, яке застосовується до хімічних реакції другого порядку:

$$-\frac{d(\sum v)}{dt} = k(\sum v)^2$$

(«мінус» пов'язаний зі зменшенням концентрації частинок в часі).

Інтегруючи це рівняння в межах $v_0, \sum v$ і $0, \tau$, отримаємо

$$\sum v = \frac{v_0}{1 + kv_0 \tau}$$

За Смолуховським, константа швидкості коагуляції k , що

характеризує вірогідність зіткнення частинок, залежить від коефіцієнта дифузії D і радіусу r сфери дії сил тяжіння:

$$k = 4\pi \cdot D \cdot r.$$

Введемо уявлення про час половинної коагуляції Θ , протягом якого кількість частинок в одиниці об'єму зменшується в 2 рази

$$\Sigma v = v_0/2,$$

і вирішимо попереднє рівняння для цих умов:

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + \tau/\Theta}.$$

Для опису повільної коагуляції Смолуховській ввів у це рівняння коефіцієнт ефективності зіткнень (ε) частинок:

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + \varepsilon \cdot (\tau/\Theta)}.$$

Теоретичне тлумачення цьому коефіцієнту пізніше дали Фукс (1934 р.) і Дерягін (1937 р.) – пояснивши повільну коагуляцію як наслідок залишкового енергетичного бар'єра, висота якого тим більше, ніж крупніше агрегати частинок.

За допомогою отриманих рівнянь (першим їх запропонував Смолуховський) можна обчислити Θ , експериментально визначивши v_0 і Σv для різних значень часу τ . Дослідним шляхом встановлено, що при швидкій коагуляції величина Θ для кожної дисперсної системи постійна в часі. Це дозволяє застосовувати її для характеристики дисперсних систем, що повністю відповідає фізичному сенсу цієї величини. З іншого боку, експериментально визначивши Θ і знаючи v_0 , за цими рівняннями можна обчислити для кожного заданого часу τ концентрації частинок Σv і порівняти їх із значеннями, знайденими експериментально. Неодноразові перевірки підтвердили правильність теорії Смолуховського, яка описує процес швидкої коагуляції в нестабільних системах.

Наведені вище міркування ставляться до монодисперсних систем. Реальні дисперсні системи складаються з частинок різних розмірів і форм. Ще до робіт Смолуховського Вігнер (1911 р.) і інші дослідники відзначали, що в реальних – полідисперсних – системах коагуляція протікає набагато швидше: великі частки сприяють коагуляції дрібних, оскільки крупні частинки грають роль зародків коагуляції.

Вігнер уперше дав визначення двом видам коагуляції:

- *перекінетична*, що протікає при броуновском русі частинок;
- *ортокінетична*, у якій транспортування частинок повинно забезпечуватися штучним перемішуванням, тому що розміри, які збільшилися, не дозволяють частинкам брати участь у тепловому русі.

Ортокінетичну коагуляцію можна розглядати як *гравітаційну* коагуляцію, що протікає внаслідок різниці у швидкостях осадження частинок полідисперсної системи.

У результаті гравітаційної коагуляції утворюються дощові краплі й сніжні пластівці. Немаловажне значення вона має й у процесах розділу суспензій, які використовують у різних методах очищення стічних вод.

7.13 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Фізико-хімічні методи очищення стічних вод засновані на використанні явищ на межі поділу фаз, міжмолекулярної взаємодії, рухові частинок в електричному полі, з використанням адсорбційних та коагуляційних процесів і т.п. – тобто, є предметом колоїдної хімії. Їх застосовують як окремо, так і у поєднанні з механічними, хімічними і біологічними методами очищення. Останніми роками сфера застосування фізико-хімічних методів очищення розширюється, а частка їх серед інших методів очищення зростає.

До фізико-хімічних методів очищення відносяться: коагуляція, сорбційне поглинання розчинених органічних речовин, флотація, витягання або розділення іонів солей іонним обміном або електродіалізом і ін. Розглянемо деякі з них.

7.13.1 ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КОАГУЛЯЦІЄЮ

В більшості випадків виробничі стічні води є слабо-концентровані емульсії або суспензії, які містять колоїдні частинки розміром 0,001–0,1 мкм. Частинки такого розміру мають заряд в результаті адсорбції іонів з водного розчину.

Заряд в основному перешкоджає злипанню частинок (відштовхування однойменних зарядів) і обумовлює тим самим стійкість колоїдного розчину. При додаванні до колоїдних розчинів електролітів – коагулянтів, заряд зменшується, частинки злипаються і осідають на дно. Для очищення виробничих стічних вод застосовують різні мінеральні коагулянти: солі алюмінію, заліза, вапно, відпрацьовані розчини окремих виробництв.

Замість коагулянтів можна застосовувати водні розчини полімерів, молекули яких містять полярні функціональні групи ($-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$). Їх називають флокулянтами, а метод очищення – флокуляцією. *Флокуляція* – це вид коагуляції, при якій частинки, які містяться в стічній воді, утворюють рихлі пластівчасті агрегати (флокули).

Коагуляцію можна здійснити також, пропускаючи стічні води крізь електродіалізер з анодом, виготовленим з алюмінію або заліза.

Тут анод, під дією постійного струму, розчиняється і переходить в стічну воду, утворюючи важкорозчинні гідроксиди алюмінію або заліза, які викликають коагуляцію частинок стічної води. Метод електрохімічної коагуляції може бути застосований для обробки стічних вод, які містять емульсовані частинки масел, жирів і нафтопродуктів, хромати, фосфати. Ефективність очищення досягає 99 %, витрата електроенергії 0,4–0,5 кВт-год на 1 м³ оброблюваної стічної води.

7.13.2 СОРБЦІЙНЕ ПОГЛИНАННЯ

Це один з найбільш ефективних методів глибокого очищення стічних вод хімічної і нафтохімічної промисловості. Його можна застосовувати окремо і спільно з біологічним очищенням, як метод попереднього і глибокого очищення.

Цей метод дозволяє витягувати зі стічних вод цінні розчинені речовини, а очищену воду використовувати в системі, оборотного водопостачання. Метод порівняльно недорогий. Як сорбенти застосовують різні штучні і природні пористі матеріали. Найбільшого поширення набуло активоване вугілля різних марок.

Сорбційне поглинання розчинених речовин проводиться в апаратах різної конструкції. Найбільш простим апаратом є насипний фільтр. Це колона з нерухомим шаром сорбенту, крізь який фільтрується стічна вода. Швидкість фільтрування залежить від концентрації розчинених в стічних водах речовин і складає 1–6 м/год. Фільтри з нерухомим шаром сорбенту застосовують при очищенні цехових стічних вод з метою утилізації виділених продуктів. Для видалення сорбованих речовин з фільтра, використовують хімічні розчинники або пару.

7.13.3 ФЛОТАЦІЯ

Якщо в оброблюваній рідині в помітних концентраціях присутні емульсовані і поверхнево-активні домішки – нафтопродукти, жири, мастила, синтетичні ПАР – раціональним методом видалення забруднень з води може стати їх флотація бульбашками повітря або інших газів. Застосовують флотацію головним чином при очищенні виробничих стічних вод. Можливості використання цього методу в питному водопостачанні поки вивчаються в лабораторних умовах.

В 50-х рр. 20 ст. Ф. Себба (ЮАР) запропонував метод іонної флотації. Для його здійснення у початковий розчин вводять бульбашки газу і збирач – іоногенні ПАР. Останній утворює в розчині поверхнево-активні іони, заряд яких за знаком повинен бути протилежним заряду іона, який необхідно видалити зі стічної води.

Збирач взаємодіє з видалюваними іонами, концентрується на поверхні газових бульбашок і виноситься ними в піну. Потім піна відділяється від розчину і руйнується. Сконцентрований в пінному продукті іон утилізують різними способами, які залежать від конкретних умов (природи іона і збирача, цілей іонної флотації і т. д.).

Іонною флотацією з води можуть видалятися будь-які метали, насамперед Mo, W, U, V, Pt, Ge, Re. Цей спосіб очищення перспективний для переробки промислових стічних вод, мінералізованих підземних термальних, шахтних вод і морської води.

У розробленому методі *електрофлотації* використовуються гази, що утворюються на поверхні електродів в результаті електрохімічного процесу. Про високу ефективність цього методу флотації свідчать багаточисельні приклади його використання, у тому числі – з додавкою мінеральних коагулянтів або катіонів Al^{3+} і Fe^{3+} , що перейшли в оброблювану воду при анодному розчиненні металів. Деяку інтенсифікуючу дію процесу електрофлотації надає накладання електричного поля, яке його супроводжує.

Роль коагулянтів, як і інших «збирачів» флотації, полягає, по-перше, в підготовці поверхні твердих частинок до закріплення на газових бульбашках, по-друге – в укрупненні частинок. Процес об'єднання частинок забруднень тут можна розглядувати як окремий випадок гетерокоагуляції, де величина і знак заряду частинок зважених домішок, властивості адсорбційних шарів на поверхні поділу фаз мають дуже важливе значення. Найуспішніше флотують частки розміром 20 – 100 мкм, що пояснюється найбільшою вірогідністю їх закріплення на поверхні бульбашок.

Досвід експлуатації флотації свідчить про високу ефективність коагуляції при очищенні вод від нафти і мастил. Ступінь очищення досягає 90–99%, причому кращі результати відповідають високим значенням рН середовища (9-10), при якому емульсовані домішки гідрофілізуються. Вміст ПАВ в стічних водах пралень можна понизити методом флотації при додаванні 600 мг/л сірчанокислового алюмінію на 77%, а при додаванні 500 мг/л хлорного заліза – на 97%.

Описані випадки успішного вживання коагулянтів при очищенні флотацією стічних вод целюлозно-паперової промисловості, заводів з переробки риби, боєнь і свиноферм, виробництва лаків і смол.

Методами флотації вдається в значній мірі видалити з води бактерії, гумінові кислоти і планктон. Додавання до кольорової води, на додаток до основного «збирача» – катіоноактивному ацетатамину каніфолі – сірчанокислового алюмінію (дозою 50 – 100 мг/л),

дозволило понизити витрату «збирача» і збільшити ступінь видалення гумінових кислот методом флотації до 95%.

Ступінь очищення залежить від співвідношення між величиною окиснення води і кількістю домішок, що підлягають видаленню. Це співвідношення, мабуть, визначає стан поверхні дисперсних частинок, а саме їх гідрофільність.

Оптимальні значення рН при видаленні різних домішок, за даними Коссея і ін., наступні: бактерій – 3,5; кварцових частинок – 4,5-6,5; гумінових кислот – 6,9-9,5; лаків полістиролів – 8-11. При високих оптимальних значеннях рН середовища використовують солі заліза (або анодне розчинене залізо), а в решті випадків перевагу віддають алюмінієвим коагулянтам, які утворюють легкофлотуючі продукти.

Результати експериментів з очищення побутових стічних вод флотацією, дозволили рекомендувати цей метод для попередньої обробки стоків в ті сезони року, коли споруди біологічного очищення перевантажені.

Для здійснення флотації з одночасною обробкою води коагулянтами запропоновані різноманітні технологічні схеми. Деякі з них передбачають регенерацію коагулянтів й флотаційних збирачів з одночасною рекуперацією витягнутих з стічної води компонентів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Що називається дисперсною системою, дисперсною фазою, дисперсійним середовищем?
2. Які ознаки характерні для дисперсних систем?
3. Чим пояснюється термодинамічна нестійкість дисперсних систем?
4. Чим відрізняються ліофобні системи від ліофільних?
5. Які умови необхідні для утворення дисперсних (колоїдних) систем?
6. Від чого залежить середній квадратичний зсув частинок при броунівському русі?
7. За яким законом розподіляються колоїдні частинки за висотою шару дисперсної системи?
8. У чому виявляється особливість поверхневого шару на межі розділу фаз?
9. Що таке адсорбція? У яких одиницях вимірюється адсорбція?
10. Які речовини називають поверхнево-активними (ПАР)?
11. Які особливості будови молекул ПАР?
12. Назвіть основні положення мономолекулярної адсорбції.
13. Що таке ізотерма адсорбції?
14. Який з іонів електроліту адсорбується на твердій поверхні?

15. Яким чином можна змінити змочуваність поверхні?
16. Які явища називаються електрокінетичними?
17. Наведіть приклади практичного використання цих явищ.
18. Яку будову має подвійний електричний шар міцели?
19. Чим відрізняються поверхневий і електрокінетичний потенціали?
20. Поясніть особливості руху міцели при електрофорезі.
21. Назвіть основну причину агрегативної стійкості гідрофобних золів.
22. Що таке коагуляція і які фактори її викликають?
23. Який з іонів електроліта спричиняє коагуляцію, і як це пов'язано із зарядом іонів?
24. Чи є взаємозв'язок між порогом коагуляції і дією електроліта, що викликає коагуляцію?
25. Як змінюються поверхневий і електрокінетичний потенціали при концентраційній і нейтралізаційній коагуляції?
26. Який стан золю називається ізоелектричним?
27. Яке практичне застосування коагуляційних процесів?
28. Що таке флотація і яке її практичне застосування?

ПЕРЕЛІК НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

ОСНОВНА

1. Глинка Н. Л. Общая химия: Учеб. пос. для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 704с.
2. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1992. – 231с.
3. Романова Н. В. Загальна хімія. – К.: Перун. 1998. – 480 с.
4. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии, Л.: Химия, 1985. – 264с.
5. Ахметов Б. В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. – Л.: Химия, 1989. – 240с.
6. Руководство к лабораторным работам по общей химии. / Под ред. А. Ф. Богоявленского, М.: Высшая школа, 1972. – 192с.

ДОДАТКОВА

1. Фримантл М. Химия в действии (в двух частях). Ч. 1. – М.: Мир, 1998. – 528с.
2. Фримантл М. Химия в действии (в двух частях). Ч. 2. – М.: Мир, 1998. – 620с.
3. Пономарева К.С. Сборник задачи по физической химии. – М.: ИД МИСиС, 2008. – 340с.
4. Мітрясова О.П. Хімічні основи екології. – К.: Перун, 1999. – 192 с.

КОРОТКИЙ СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

АВОГАДРО ЧИСЛО (або *стала Авогадро*): $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ частинок речовини (див. також МОЛЬ).

АДГЕЗІЯ – (від лат. *adhaesio* – тяжіння, зчеплення або прилипання), явище з'єднання приведених в контакт конденсованих фаз. Ці фази складають основу, яка утворюється в результаті молекулярного (тобто по всій міжфазній площі) контакту адгезійного з'єднання і називаються *субстратами*, а речовини, що забезпечують з'єднання субстратів – *адгезивами*.

АДІАБАТИЧНОГО СТИСКАННЯ МЕТОД – (метод імпульсного стиснення), використовують для здійснення і дослідження хімічних реакцій в газовій фазі при високих тисках і температурах. Заснований на тому, що при стисненні газу в циліндрі поршнем, що вільно летить зі швидкістю близько 10-20 м/с, теплопередача до стінок циліндра не встигає відбуватися, і газ адіабатично нагрівається.

АДСОРБЦІЯ (від лат. *ad* – на, при та *sorbeo* – поглинаю) – зміна (зазвичай – підвищення) концентрації речовини поблизу поверхні поділу фаз ("поглинання на поверхні"). У загальному випадку причина адсорбції – некомпенсованість міжмолекулярних сил поблизу цієї поверхні, тобто наявність адсорбційного силового поля. Тіло, що створює таке поле, називається *адсорбентом*, речовина, молекули якої можуть адсорбуватися – *адсорбатом*, вже адсорбована речовина – *адсорбатом*. Процес, зворотний Адсорбції, називається *десорбцією*.

АЕРОЗОЛІ – дисперсні системи, що складаються з дрібних твердих або рідких частинок (дисперсна фаза) та дисперсійного газового середовища (напр., повітря), де зависли ці частинки. Аерозолі присутні в атмосфері шахт, кар'єрів, копалень, збагачувальних фабрик, брикетних фабрик, на ряді підприємств хімічної промисловості, коксохімії тощо. За характером утворення розрізняють диспергаційні і конденсаційні аерозолі.

АЗЕОТРОПНІ СУМІШІ (азеотропи) – рідкі суміші, що характеризуються рівністю складів рівноважних рідкої і парової фаз. При їх перегонці утворюється конденсат того ж складу, що й вихідний розчин; тому азеотропні суміші називають також нероздільнокиплячими. Наявність азеотропних сумішей істотно ускладнює поділ рідких сумішей і потребує застосування спеціальних методів ректифікації.

АКТИВНІСТЬ – термодинамічна, величина, що дозволяє представляти в зручній для практичного використання формі концентраційну залежність хімічних потенціалів компонентів

реального розчину. За допомогою цієї величини можна застосовувати до реального розчину термодинамічні співвідношення, пов'язані з ідеальним розчином, якщо замінити в них концентрації активностями. Відношення Активності компонента до його концентрації називається *коефіцієнтом активності*.

АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ – матеріал з розвиненою пористою структурою. На 87-97% (за масою) складається з С, містить також Н, О і речовини, введені в Активне вугілля при його отриманні. Зольність Активованого вугілля може становити 1 – 15% (іноді його обеззолують до 0,1 – 0,2%). Активоване вугілля використовують як *адсорбент* – добре адсорбує пари речовин з порівняно високими температурами кипіння (наприклад, бензол), гірше – летючі сполуки (наприклад, NH₃).

АКТИВОВАНИЙ КОМПЛЕКС – див. ПЕРЕХІДНИЙ СТАН.

АКУМУЛЯТОРИ електричні (від лат. accumulator – збирач, накопичувач), хімічні джерела струму багаторазової дії. При заряді від зовнішнього джерела електричного струму в акумуляторі накопичується енергія, яка при розрядці внаслідок хімічної реакції безпосередньо перетворюється знову на електричну і виділяється в зовнішній ланцюг. За принципом роботи і основними елементами конструкції Акумулятори не відрізняються від гальванічних елементів, але електродні реакції, а також сумарна реакція, що утворює електричний струм, в акумуляторі оборотна. Тому після розрядки Акумулятор може бути знову заряджений пропусканням струму в зворотному напрямку: на позитивному електроді при цьому утворюється *окислювач*, на негативному – *відновник*.

АКЦЕПТОРНІ (електроноакцепторні) ВЛАСТИВОСТІ – здатність атомів елемента притягувати (утримувати) електрони. Кількісною мірою акцепторних властивостей атомів, що утворюють хімічний зв'язок, є їх *електронегативність*.

АЛОТРОПІЯ – явище існування хімічного елемента у вигляді двох або декількох простих речовин, різних за будовою і властивостями. Ці прості речовини, різні за будовою і властивостями, називаються *алотропними формами* або *алотропними модифікаціями*. Наприклад, графіт і алмаз – дві алотропні форми (*модифікації*) вуглецю, молекулярний кисень і озон – дві алотропні модифікації кисню. За певних умов алотропні модифікації можуть переходити одна в одну.

АМОРФНІ РЕЧОВИНИ – не кристалічна речовина, тобто речовина, що не має кристалічної решітки. Приклади: папір, пластмаси, гума, скло, а також всі рідини.

АМФОТЕРНІСТЬ – здатність деяких хімічних сполук проявляти кислотні або основні властивості в залежності від речовин, які з ними

реагують. Амфотерні речовини (*амфоліти*) ведуть себе як кислоти по відношенню до основ і як основи – по відношенню до кислот.

АНІОНИ – негативно заряджені іони.

АТОМ – найменша частинка хімічного елемента, яка є носієм його властивостей. Атом побудований з субатомних частинок – *протонів, нейтронів, електронів*.

АТОМНА ОДИНИЦЯ МАСИ (а.о.м.) – дорівнює 1/12 частина маси атома вуглецю $^{12}_6\text{C}$, в ядрі якого 6 протонів і 6 нейтронів, а в електронній оболонці 6 електронів. Інша назва – *вуглецева одиниця*. Одиниця, в якій вимірюють масу атомів, молекул і субатомних частинок. Див. також ВІДНОСНА АТОМНА МАСА і АТОМНА ВАГА.

АТОМНА ВАГА (в чисельному вираженні те ж, що ВІДНОСНА АТОМНА МАСА) – маса атома будь-якого елемента, виражена в а.о.м. (*вуглецевих одиницях*). Атомна вага елемента дорівнює середньому значенню з атомних ваг всіх його природних ізотопів з урахуванням їх поширеності. В ІЮПАК (IUPAC) постійно діє Комісія з контролю за відносною поширеністю ізотопів і атомних ваг (Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, скорочено – CIAAW).

АТОМНИЙ НОМЕР – те ж, що порядковий номер елемента в Періодичній системі Д. І. Менделєєва. Атомний номер чисельно дорівнює позитивному заряду ядра цього елемента, тобто числу протонів в ядрі даного елемента.

ВАЛЕНТНІСТЬ – число електронних пар, за допомогою яких атом даного елемента пов'язаний з іншими атомами.

ВІДНОСНА АТОМНА МАСА – позначається символом A_r ("r" – від англійського "*relative*" – відносний) – відношення маси атома до маси 1/12 атома вуглецю – ^{12}C (див. а.о.м.). У сучасній науковій літературі поряд з терміном "відносна атомна маса" використовується термін АТОМНА ВАГА (як синоніми).

БІОГЕОХІМІЯ – галузь *геохімії*, що вивчає хімічні процеси біосфери.

БРОУНІВСЬКИЙ РУХ — неупорядкований, хаотичний рух дрібних частинок речовини в розчинах. Названий на честь ботаніка Роберта Брауна, який спостерігав це явище під мікроскопом у 1827 р. Рух завислих у дисперсійному середовищі частинок відбувається внаслідок руху молекул. Таким же чином рухаються частинки фарби у воді, пилінки в променях світла тощо. Молекули рідини зіштовхуються із завислими у ній частинками, а отже передають їм імпульс. Не тільки дифузія є доказом руху молекул чи атомів. Теорію броунівського руху побудував у 1905 р. Альберт Ейнштейн.

ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК – один з видів міжмолекулярних зв'язків. Зумовлений в основному електростатичними силами. Для

виникнення водневого зв'язку потрібно, щоб у молекулі був один або декілька атомів водню, зв'язаних з невеликими, але електронегативними атомами, наприклад: O, N, F. Важливо, щоб у цих електронегативних атомів були неподілені електронні пари. Водневі зв'язки характерні для таких речовин, як вода H_2O , аміак NH_3 , фтороводень HF. Водневий зв'язок приблизно в 20 разів менш міцний, ніж ковалентний. При ньому виникає число зв'язків, утворених атомом H, перевищує його формальну валентність.

ВІДНОВЛЕННЯ (речовини) – хімічна реакція, при якій електрони передаються даній речовині.

ВІДНОВЛЮВАЧ – речовина, здатна віддавати електрони іншій речовині (окиснювачу).

ГАЗОВА СТАЛА R – див. **КЛАПЕЙРОНА-МЕНДЕЛЄЄВА РІВНЯННЯ**.

ГЕЛІ (від лат. Gelo – застигаю) в колоїдній хімії – дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем, в яких частинки дисперсної фази утворюють просторову структурну сітку. Представляють собою твердоподібні ("драглисті") тіла, здатні зберігати форму, які мають пружність (еластичність) і пластичність. Типові Гелі мають коагуляційну структуру, тобто частинки дисперсної фази з'єднані в місцях контакту силами міжмолекулярної взаємодії безпосередньо або через тонкий прошарок *дисперсійного середовища*.

ГЕОХІМІЯ – наука, що вивчає хімічний склад Землі, поширеність в ній хімічних елементів і їх стабільних ізотопів, закономірності розподілу хімічних елементів у різних геосферах, закони поведінки, поєднання і міграції (концентрації і розсіяння) елементів у природних процесах. Термін "геохімія" введений К. Ф. Шенбейном в 1838 р. Основоположники геохімії – В. І. Вернадський, В. М. Гольдшмідт, А. Е. Ферсман.

ГЕССА ЗАКОН: тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від початкового і кінцевого станів системи і не залежить від її проміжних станів. Справедливий для реакцій, що протікають при постійному об'ємі або при постійному тиску; для перших тепловий ефект дорівнює зміні внутрішньої енергії системи внаслідок хімічної реакції, для других – зміні ентальпії. Для обчислення теплових ефектів реакцій, в т.ч. практично нездійснених, складають систему термохімічних рівнянь, які представляють собою рівняння реакцій, записані спільно з відповідними тепловими ефектами при даній температурі. При цьому важливо вказувати агрегатний стан реагуючих речовин, тому що від цього залежить величина теплового ефекту реакції.

ГЕТЕРОГЕННІ РЕАКЦІЇ – хімічні реакції між речовинами, що знаходяться в різних фазах (різних агрегатних станах речовини). Наприклад, реакція горіння вугілля – гетерогенна реакція між

твердим вуглецем і газоподібним киснем. Реакція взаємодії цинку з соляною кислотою – гетерогенна реакція між твердим цинком і розчином HCl. Гетерогенні реакції протікають не в об'ємі, а на межі поділу фаз – в цьому їх принципова відмінність від *гомогенних реакцій*.

ГІБРИДИЗАЦІЯ – теоретичне уявлення, за допомогою якого вдається зв'язати між собою фізичну картину будови атома і визначити дослідним шляхом геометрію молекул (див. *рентгеноструктурний аналіз*). Наприклад, атом вуглецю має s- і p-орбіталі, але в молекулі CH₄ не вдалося дослідним шляхом виявити окремих зв'язків, утворених s-елекtrонами, і окремих зв'язків, – утворених p-елекtrонами (всі зв'язки в CH₄ однакові). Тому вважається, що одна s- і три p-орбіталі "змішуються" (гібридизуються), утворюючи 4 нові, абсолютно однакові орбіталі (чотири sp³-гібридні орбіталі). Ці 4 гібридні орбіталі перекриваються з електронними оболонками 4-х атомів H. Геометричну формулу молекули, яка утворилася, пророкують виходячи з правила, що гібридні орбіталі в молекулі прагнуть розташуватися на максимальній відстані одна від одної. Наприклад, для 4-х гібридних орбіталей – це тетраедр. У тих випадках, коли одна або дві p-орбіталі не беруть участі у гібридизації, вони залишаються в негібридизованому стані і або не несуть електронів, або беруть участь в хімічних зв'язках іншого типу (подвійні і потрійні зв'язки). Це відповідно sp²- і sp-гібридизації. НЕПОДІЛЕНІ електронні ПАРИ теж беруть участь у гібридизації. Наприклад, аміак: NH₃ – sp³-гібридизація атома N, молекула має форму тетраедра, одна з вершин якого – неподілена пара електронів, а ті, що залишилися – три атоми H. У різних гібридизаціях разом з s- і p-орбітальми можуть брати участь також і d-орбіталі (sp³d- і sp³d²-гібридизації). Тип гібридизації атома часто визначають за допомогою його **ОРБІТАЛЬНОЇ ДІАГРАМИ**.

ГІДРАТИ – сполуки речовини з водою, мають постійний або змінний склад і утворюються в результаті гідратації.

ГІДРОКСИ-ГРУПА – група **ОН⁻**.

ГІДРОХІМІЯ – вивчає хімічний склад природних вод та його залежність від хім., фіз. і біол. процесів у навколишньому середовищі. Сформувалася в першій половині ХХ ст. Включає дослідження властивостей води як розчинника мінералів земної кори, вивчення хімічних процесів у воді при її взаємодії з породами, ґрунтами, атмосферним повітрям і організмами, міграції хімічних елементів у гідросфері.

ГОРІННЯ – швидкий процес окиснення речовини, що супроводжується виділенням великої кількості теплоти і, як правило, світла.

ГОМОГЕННІ РЕАКЦІЇ – хімічні реакції, які проходять в однорідній фазі. Зазвичай це реакції або в газовій фазі (реакції між газами), або в рідкій фазі (реакції між розчинами). Гомогенні реакції протікають у всьому об'ємі реакційної посудини – в цьому їх принципова відмінність від **ГЕТЕРОГЕННИХ** реакцій.

ДЕФЕКТ МАСИ – зменшення маси атома в порівнянні з сумарною масою всіх окремо взятих складових його елементарних частинок, зумовлене енергією їх зв'язків в атомі.

ДИСПЕРСІЙНЕ СЕРЕДОВИЩЕ – середовище, в якому розміщені частинки подрібненої речовини. Дисперсійне середовище разом з цими частинками (*дисперсною фазою*) називають дисперсною системою (напр., суспензія, молоко, туман, дим). Дисперсійне середовище – компонент або компоненти дисперсної системи, що утворюють безперервну фазу.

ДИСПЕРСНА СИСТЕМА – гетерогенна система з двох або більше фаз з сильно розвиненою поверхнею розділу між ними. Фази дисперсної системи не змішуються між собою і не реагують — тому між ними існує поверхня розділу цих фаз. Одна фаза (дисперсна фаза) розподілена в іншій (*дисперсійне середовище*). Фази можна розділити між собою фізичними способами: коагуляція, пептизація та ін. Як правило, дисперсна система – це **КОЛОЇДНИЙ РОЗЧИН** або розчини високомолекулярних сполук (ВМС). Одна з фаз утворює неперервне дисперсійне середовище (рідина, газ, тверде тіло), в об'ємі якого розподілена (розосереджена) дисперсна фаза у вигляді дрібних твердих частинок, крапель рідини або бульбашок газу. Дисперсні системи з частинками крупнішими за 10^{-4} см називають грубодисперсними, з частинками менших розмірів – високодисперсними або колоїдними. Системи з газовим дисперсійним середовищем – аерозолі та аерогелі; з рідким – *золі*, емульсії, суспензії, піни; з твердим – системи типу рубінового скла, опалу, піноматеріали. Дисперсні системи можуть бути структурованими, якщо між частинками виникають контакти.

ДИФУЗІЯ – (від латинського *diffusio* – поширення) – мимовільне вирівнювання концентрації речовин у суміші, зумовлене тепловим рухом молекул. Перенесення частинок речовини, що призводить до вирівнювання її концентрації в спочатку неоднорідній системі. Штучне перемішування суміші діє в тому ж напрямку.

ДОВЖИНА ХВИЛІ – відстань між сусідніми піками хвиль електромагнітного (світлового) випромінювання.

ДОНОРНІ (електронодонорні) ВЛАСТИВОСТІ – здатність атомів елемента віддавати свої електрони іншим атомам. Кількісною мірою донорних властивостей атомів, що утворюють хімічний зв'язок, є їх електронегативність.

ЕКЗОТЕРМІЧНІ РЕАКЦІЇ (від грецького *exo* – поза, зовні) – хімічні реакції, що протікають з виділенням тепла.

ЕКОЛОГІЯ (від грецького *oikos* – перебування та *logos* – слово, поняття, вчення) – наука, що вивчає взаємовідносини живих організмів з навколишнім середовищем.

ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ (дзета-потенціал, ζ -Potential) – потенціал, що виникає на площині ковзання ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ внаслідок відриву його дифузної частини від адсорбційнозв'язаної нерухомої частини. Дзета-потенціал (ζ -потенціал) визначає заряд дифузного шару і є мірою інтенсивності електрокінетичних явищ у міжфазній області.

ЕЛЕКТРОН – стійка елементарна (тобто нероздільна) частинка з елементарним (тобто найменшим з можливих) негативним електричним зарядом і масою $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг. Електрони є складовою частиною атомів усіх елементів. Мають властивості як частинок, так і хвиль.

ЕЛЕКТРОННА КОНФІГУРАЦІЯ – розподіл електронів по енергетичних рівнях, існуючих в електронній хмарі атома. Електронну конфігурацію описують різними способами: а) за допомогою електронних формул, б) за допомогою орбітальних діаграм (див. "електронна формула", "електронний осередок").

ЕЛЕКТРОННА ПАРА – два електрони, які здійснюють хімічний зв'язок. Див. також "неподілена пара".

ЕЛЕКТРОННА ФОРМУЛА – запис розподілу наявних в атомі електронів по енергетичних рівнях і орбіталах. Наприклад, електронна формула кисню (елемент номер 8, атом містить 8 електронів): $1s^2 2s^2 2p^4$.

ЕЛЕКТРОННА КОМІРКА – зображення атомної орбіталі у вигляді квадрата, в якому розташовуються (або не розташовуються) електрони у вигляді вертикальних стрілок. Використовуються в орбітальній діаграмі.

ЕЛЕКТРОНОДОНОРНІ ВЛАСТИВОСТІ – див. "донорні властивості".

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ – відносна здатність атомних ядер притягувати до себе електрони, що утворюють хімічний зв'язок. Характеризує здатність атома до поляризації хімічних зв'язків. Електронегативність різних атомів можна оцінити кількісно.

ЕЛЕМЕНТ – речовина, що складається з атомів одного виду (з атомів з однаковим зарядом ядра). Часто елемент містить у своєму складі кілька ІЗОТОПІВ.

ЕЛЕМЕНТАРНА КОМІРКА кристалічна – таке поєднання в кристалі атомів, молекул або іонів, що багаторазово повторюється. Зобразивши елементарну комірку, ми тим самим ніби зображаємо весь кристал, оскільки він складається з таких осередків.

ЕЛЕМЕНТАРНІ ЧАСТИНКИ – див. *субатомні частинки*.

ЕМУЛЬСІЯ — дисперсна система з рідким *дисперсійним середовищем* та рідкою *дисперсною фазою*. Складається з двох взаємно нерозчинних рідин, одна з яких рівномірно розподілена в другій у вигляді найдрібніших крапель, а розміри розпорошених часточок є більшими від характерних для колоїдів.

ЕНДОТЕРМІЧНІ РЕАКЦІЇ (від грецького *endon* – всередині) – хімічні реакції, що протікають з поглинанням тепла.

ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ (E_a , іноді позначається як $\Delta E^\#$) – це та додаткова енергія (до середньої енергії E частинок, що стикаються), яка необхідна, щоб зіткнення призвело до хімічної реакції. Енергію активації іноді називають також *енергетичним бар'єром*. Кожна хімічна реакція має свою енергію активації. Значення E_a для реакцій між нейтральними молекулами становлять, як правило, від 80 до 240 кДж/моль. На величину E_a не впливає температура, але може вплинути присутність КАТАЛІЗАТОРА.

ЕНТАЛЬПІЯ – "*тепломісткість*" реагуючих речовин. Позначається як ΔH . При постійному тиску (якщо реакція йде не в замкненій посудині) зміна ентальпії в процесі хімічної реакції дорівнює її тепловому ефекту.

ЗАКОН АВОГАДРО – «Рівні об'єми будь-яких газів (при однакових температурі і тиску) містять однакову кількість молекул. 1 моль будь-якого газу за нормальних умов займає об'єм 22,4 л. »

ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАСИ – «Маса речовин, що вступають у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються в результаті реакції».

ЗАРЯД ЯДРА – позитивний заряд атомного ядра, дорівнює числу протонів в ядрі цього елемента. Порядковий номер хімічного елемента в Періодичній системі Д. І. Менделєєва дорівнює заряду ядра атома цього елемента.

ЗБЕРЕЖЕННЯ ЕНЕРГІЇ ЗАКОН: в ізольованій системі енергія системи залишається постійною, можливі лише переходи одного виду енергії в іншій. У термодинаміці З.е.з. відповідає *перший початок термодинаміки*, який виражається рівнянням $Q = \Delta U + W$, де Q – кількість наданої системі теплоти, ΔU – зміна внутрішньої

енергії системи, W – виконана системою робота. Окремий випадок З.е.з. – Гесса закон.

ЗОЛІ – *дисперсні системи*, найдрібніші частинки будь-якої речовини в рідкому (гідрозолі), твердому чи газоподібному (аерозолі) середовищі. Золі ще називають “колоїдними розчинами”. З. з водним середовищем називають *гідрозолями*, з органічним середовищем – *органозолями*. Частинки дисперсної фази З. (*міцели*) беруть участь у броунівському русі. При коагуляції ліофобні З., для яких характерна слабка взаємодія частинок з *дисперсійним середовищем*, перетворюються на *гелі*. Твердими З. називають дисперсні системи з розподіленими у твердій фазі тонкими частинками іншої твердої фази.

ІЗОТОП – атомні різновиди одного і того ж елемента. Ізотопи складаються з атомів з однаковим зарядом ядра (тобто з однаковим числом протонів), але з різними відносними атомними масами (тобто з різним числом нейтронів в ядрі). Дуже багато елементів в природі знаходяться у вигляді суміші з декількох ізотопів.

ІНГІБІТОРИ – речовини, що уповільнюють хімічні реакції.

ІНДИКАТОРИ (кислотно-основні) – речовини складної будови, які мають різне забарвлення в розчинах кислот і основ. Бувають індикатори і для інших речовин (не кислотно-основні). Наприклад, крохмаль – індикатор на появу в розчині йоду (дає синє забарвлення).

ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК – граничний випадок полярного ковалентного зв'язку. Зв'язок між двома атомами вважається іонним, якщо різниця електронегативності цих атомів більша або дорівнює 2,1.

ІОНИ – негативно або позитивно заряджені частинки, що утворюються при приєднанні або віддачі електронів атомами елементів (або групами атомів). Іони бувають однозарядні ($1+$ або $1-$), двозарядні ($2+$ або $2-$), тризарядні і т.д. Див. також “катиони” і “аніони”.

ІЮПАК (IUPAC) – Міжнародний союз теоретичної (чистої) і прикладної хімії (International Union of Pure and Applied Chemistry). Організація, створена в 1919 році. Входить до Міжнародної ради наукових союзів. Координує дослідження, що потребують міжнародного погодження, контролю та стандартизації, рекомендує і затверджує хімічну термінологію.

КАТАЛІЗАТОРИ – речовини, здатні прискорювати хімічні реакції, самі залишаючись при цьому незмінними.

КАТІОНИ – позитивно заряджені іони.

КВАНТ – певна кількість (“порція”) енергії, яку здатна віддати або поглинути фізична система (наприклад, атом) в одному акті зміни

стану. Квант світла – порція світлової енергії – називається *фотон*ом.

КВАНТОВІ ЧИСЛА – описують стан конкретного електрона в електронній хмарі атома:

- **ГОЛОВНЕ (n)** – показує, на якому електронному рівні, починаючи від найближчого до ядра (1, 2, 3, ...) перебуває певний електрон;
- **ДОПОМІЖНЕ** або **ОРБІТАЛЬНЕ (l)** – показує вид підрівня (s-підрівень, p-підрівень, d-підрівень, f-підрівень);
- **МАГНІТНЕ (m_l)** - вказує конкретну орбіталь (s-орбіталь, p_x -орбіталь, p_y -орбіталь і т.д.);
- **СПІНОВЕ (m_s)** – показує, який з двох можливих (дозволених) станів займає електрон на даній орбіталі.

КИСЛОТА – складна речовина, в молекулі якої є один або кілька атомів водню, які можуть бути заміщені атомами (іонами) металів. Молекула кислоти дисоціює з утворенням катіонів водню і *кислотного залишка*. Ще одне визначення: кислоти – речовина, що розпадається в розчині з утворенням іонів водню H^+ .

*Кислотні властивості речовин не обов'язково вичерпуються здатністю давати в розчині іони водню.

КЛАПЕЙРОНА-МЕНДЕЛЄЄВА РІВНЯННЯ: $PV = nRT$ – у цьому рівнянні: n – число моль газу; P – тиск газу (атм); V – об'єм газу (у літрах); T – температура газу (у кельвінах); R – газова стала (0,0821 л · атм / моль · К). Якщо обчислення виконують в системі СІ, то об'єм вимірюється в m^3 , а тиск у Па (паскалях). В останньому випадку газова стала $R = 8,314$ Дж / К · моль.

КОАГУЛЯЦІЯ – злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні в процесі теплового (*броунівського*) руху, перемішування або напрямленого переміщення в зовнішньому силовому полі. У агрегатах (*флокулах*) первинні частинки пов'язані молекулярними силами безпосередньо або через прошарок навколишнього (*дисперсійного*) середовища. Коагуляція зумовлена агрегативною нестійкістю системи та її тенденцією до зменшення вільної енергії.

КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК – зв'язування атомів за допомогою загальних (поділених між ними) електронних пар. Неполлярний ковалентний зв'язок утворюється між атомами одного виду. Поллярний ковалентний зв'язок існує між двома атомами в тому випадку, якщо їх електронегативності не однакові.

КОНЦЕНТРАЦІЯ – відносна кількість якої-небудь речовини в розчині. Наприклад, **ВІДСОТКОВА КОНЦЕНТРАЦІЯ** – те ж, що і **МАСОВА ЧАСТКА** розчиненої речовини – відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, виражене у відсотках.

Молярна концентрація – відношення числа моль розчиненої речовини до загального об'єму розчину (одиниця – моль/л).

КРИСТАЛ – тверда речовина, в якій атоми, іони або молекули розташовані в просторі систематично, практично нескінченно повторюваними групами.

КРИСТАЛІЗАЦІЯ – спосіб очищення речовини шляхом осадження її з насиченого розчину. Зазвичай насичений розчин речовини готується при підвищеній температурі. При охолодженні розчин стає пересиченим і чисті кристали випадають в осад. Домішки, за якими розчин залишається ненасиченим, залишаються в розчиннику і фільтруються від кристалів.

КРИСТАЛІЧНА РЕШІТКА – кристалічна структура характеризується правильним (регулярним) розташуванням частинок в строго певних точках простору кристала. При уявному поєднанні цих точок лініями виходить просторовий каркас, який називають кристалічною решіткою. Точки, в яких розміщені частинки, називаються вузлами кристалічної решітки. У вузлах можуть перебувати іони, атоми або молекули. Кристалічна решітка складається з абсолютно однакових елементарних комірок.

КРИСТАЛОГІДРАТ – кристалічні гідрати (сполучання речовини з водою), які мають постійний склад. Виділяються з розчинів багатьох речовин, особливо солей.

ЛУГ – розчинна у воді сильна основа. Всі луги (NaOH, KOH, Ba(OH)₂) у розчинах розпадаються на катіони металів і гідроксид-іони OH⁻.

МАСОВА ЧАСТКА РОЗЧИНЕНОЇ РЕЧОВИНИ – див. "концентрація".

МАСОВЕ ЧИСЛО (A) – сума числа протонів (Z) і нейтронів (N) в ядрі атома будь-якого елемента ($A = Z + N$).

МЕТАЛЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК – хімічний зв'язок в кристалі між позитивно зарядженими іонами металу за допомогою електронів із зовнішніх оболонок атомів металу, які вільно переміщуються (по всьому об'єму кристала).

МІЦЕЛИ – скупчення правильно розміщених молекул, асоціація молекул, які втримуються переважно дисперсійними силами. Кожна міцела є асоційованою частинкою дисперсної фази золя, яка включає також *подвійний електричний шар* і сольватні оболонки; існує в рівновазі з молекулами та іонами, які її утворюють (напр., поверхнево-активні речовини в розчинах).

МОЛЕКУЛА – найменша частинка речовини, яка визначає її хімічні властивості і здатна до самостійного існування. Молекули складаються з атомів.

МОЛЕКУЛЯРНА ОРБІТАЛЬ – електронна хмара, що утворюється при злитті зовнішніх електронних оболонок атомів (атомних орбіталей) при утворенні між ними хімічного зв'язку. Молекулярні орбіталі утворюються при злитті двох або декількох атомних орбіталей. Число молекулярних орбіталей завжди дорівнює числу взаємодіючих атомних орбіталей. Всі валентні електрони атомів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, розташовуються на новостворених молекулярних орбіталях.

МОЛЕКУЛЯРНІСТЬ РЕАКЦІЇ – число початкових частинок (наприклад, молекул, іонів), які одночасно взаємодіють один з одним в одному елементарному акті реакції. Молекулярність реакції може становити 1, 2 або 3. Відповідно розрізняють мономолекулярні, бімолекулярні і тримолекулярні реакції. Іноді (але не завжди) молекулярні реакції збігаються з **ПОРЯДКОМ РЕАКЦІЇ**.

МОЛЬ – кількість речовини, рівна $6,02 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць даної речовини: молекул (якщо речовина складається з молекул), атомів (якщо це атомарна речовина), іонів (якщо речовина є іонною сполукою). Число $6,02 \cdot 10^{23}$ називається сталою Авогадро або числом Авогадро.

МОЛЯРНА КОНЦЕНТРАЦІЯ – див. "концентрація".

МОЛЯРНА МАСА – маса одного моль речовини в грамах називається молярною масою речовини або грам-молем (розмірність г/моль). Чисельний вираз молярної маси (грам-моль) в грамах збігається з молекулярною вагою (або атомною, якщо речовина складається з атомів) в одиницях а.о.м.

МОЛЯРНІСТЬ (розчину) – концентрація розчину, яка виражена в молях розчиненої речовини на 1 літр розчину. Позначається буквою М. Наприклад, 1М NaOH – це розчин NaOH з концентрацією 1 моль/л.

МОНОКРИСТАЛ – кристал речовини, у всьому об'ємі якого кристалічна решітка однорідна, тобто не має дефектів. Монокристали часто прозорі і зазвичай мають правильну форму.

НЕЙТРОН – електричнонейтральна елементарна (тобто нероздільна) частинка з масою приблизно $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг або 1,00867 а.о.м. Нейтрони разом з протонами входять до складу атомних ядер.

НЕЗВ'ЯЗУЮЧА ПАРА – те ж, що **НЕПОДІЛЕНА ПАРА ЕЛЕКТРОНІВ**.

НЕПОДІЛЕНА ПАРА ЕЛЕКТРОНІВ – зовнішня електронна пара атома, що не бере участі в утворенні хімічного зв'язку.

НОРМАЛЬНІ УМОВИ (н.у.) – називають температуру $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($273\text{ }^{\circ}\text{K}$) і тиск 1 атм (760 мм ртутного стовпа або 101325 Па). Не плутати зі *стандартними умовами!*

НУКЛОНИ – елементарні частинки (протони і нейтрони), що входять до складу ядра атома.

ОКИСНЕННЯ (речовини) – хімічна реакція, при якій електрони відбираються у даної речовини *окиснювачем*.

ОКИНЮВАЧ – речовина, здатна віднімати електрони в іншої речовини (*відновника*).

ОКСИДИ – складні речовини, що складаються з атомів двох елементів, один з яких – *кисень*.

ОКСИДИ КИСЛОТНІ – оксиди, які взаємодіють з основами з утворенням солі і води.

ОКСИДИ ОСНОВНІ – оксиди, які взаємодіють з кислотами з утворенням солі і води.

ОРБІТАЛЬ – простір біля ядра, в якому можна виявити електрон. За межами цього простору ймовірність зустріти електрон досить мала (менше 5%).

ОРБІТАЛЬНА ДІАГРАМА – те ж, що ЕЛЕКТРОННА ФОРМУЛА елемента, але записана за допомогою намальованих від руки ЕЛЕКТРОННИХ КОМІРОК, усередині яких електрони зображуються вертикальними стрілками.

ОСНОВИ – складні речовини, в яких атом (або атоми) металу пов'язані з гідроксильними групами (ОН-групами). Розчинні основи можуть розпадатися в розчині з утворенням гідроксид-іонів OH^- .

*Основні властивості речовин не обов'язково вичерпуються здатністю давати в розчині іони OH^- .

ОСНОВИ АМФОТЕРНІ – складна речовина, здатна виявляти як кислотні, так і основні властивості залежно від партнера по реакції. Амфотерна основа здатна віддавати як іони водню H^+ у реакціях зі звичайними основами, так і гідроксильні групи OH^- в реакціях зі звичайними кислотами. Див. також "*амфотерність*" і "*амфоліти*".

ПЕПТИЗАЦІЯ – розщеплювання агрегатів (грудок, пластівців, згустків), що виникли при коагуляції дисперсних систем, на первинні частинки під дією рідкого середовища (наприклад, води) або спеціальних речовин – пептизаторів. Пептизація – один із способів отримання колоїдних розчинів, застосовується в техніці при одержанні високодисперсних суспензій глин та інших речовин. Пептизація – процес зворотний **КОАГУЛЯЦІЇ** – розпад агрегатів на первинні частинки або перехід гелю в золь.

ПЕРЕГОНКА – спосіб очищення речовин (як правило, рідин) шляхом їх випаровування в одній посудині і конденсації пари в іншій посудині. Перегонкою можна розділяти рідини, якщо їх температури кипіння відрізняються.

ПЕРЕХІДНИЙ СТАН (те ж, що **АКТИВОВАНИЙ КОМПЛЕКС**) – короткоіснуюча молекула, що виникає в хімічній реакції при переході

від початкового стану (реагенти) в кінцевий (продукти). Енергія і геометрія перехідного стану відповідають вершині енергетичного бар'єру, що розділяє реагенти і продукти (див. також ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ).

ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА – «Властивості елементів періодично змінюються відповідно до заряду ядер їх атомів».

ПІДОБОЛОНКА (те ж, що ПІДРІВЕНЬ) – частина електронної оболонки, що складається з орбіталей одного виду. Наприклад, п'ять d-орбіталей складають d-підоболонки (d-підрівень), три p-орбіталі - p-підоболонки (p-підрівень) і т.д.

ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР (ПЕШ) — тонкий шар на межі двох фаз із просторово розділених електричних зарядів протилежного знаку. У випадку ліозолей ПЕШ складається з іонів одного знаку, які міцно зв'язані з дисперсною фазою (*потенціалвизначальні йони*), і еквівалентної кількості протилежно заряджених іонів, які знаходяться у рідкому дисперсійному середовищі біля міжфазної поверхні (*протиіони*). Заряд на поверхні твердої фази розглядається як поверхневий заряд. Структура шару протиіонів згідно з теорією Гуї-Чепмена складається з двох шарів — щільного і дифузного. Наявність останнього пояснюється тепловим рухом молекул. Крива електричного потенціалу у приповерхневій зоні має крутішу ділянку — де більше компенсуючих протийонів і менш круту — де їх менше. Дифузна частина ПЕШ відривається при русі рідини або твердої частинки. При цьому потенціал дифузної частини ПЕШ беруть рівним дзета-потенціалу (див. *електрокінетичний потенціал*).

ПОЛІКРИСТАЛИ – безліч зрощених монокристалів кристалічної речовини. Найбільш поширена форма існування кристалічних речовин. Наприклад, побутова кухарська сіль.

ПОЛЯРИЗАЦІЯ – поділ позитивних і негативних зарядів.

ПОРЯДОК РЕАКЦІЇ – по даній речовині – показник степеня при концентрації цієї речовини в кінетичному рівнянні. Сума порядків по всіх речовинах називається загальним чи сумарним порядком реакції. Наприклад, для реакції $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$: кінетичне рівняння $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$; другий порядок по NO, перший порядок по O₂, загальний (сумарний) порядок реакції 3. Для елементарних реакцій порядок – цілочисельна величина, що збігається з МОЛЕКУЛЯРНІСТЮ РЕАКЦІЇ. Для інших реакцій порядки визначаються тільки експериментально, причому вони можуть мати як цілочисельне, так і дробове (і навіть нульове) значення.

ПРАВИЛО ГУНДА – «При заселенні орбіталей з однаковою енергією (наприклад, п'яти d-орбіталей) електрони в першу чергу

розселяються поодиноці на вакантних ("порожніх") орбіталах, після чого починається заселення орбіталей іншими електронами».

ПРАВИЛО ОКТЕТА – атоми елементів прагнуть до найбільш стійкої електронної конфігурації. Найпоширеніша стійка електронна конфігурація – з завершеною зовнішньою електронною оболонкою з 8 електронів (з октетом електронів).

ПРИНЦИП ПАУЛІ. (Заборона Паулі) – «Ніякі два електрони в одному атомі не можуть характеризуватися однаковим набором всіх чотирьох квантових чисел n , l , m_l і m_s ».

ПРОВАЛ ЕЛЕКТРОНА – те ж, що "проскакування електрона".

ПРОМОТОРИ – речовини, самі по собі не є каталізаторами даної реакції, але підсилюють дію основного каталізатора.

ПРОСКАКУВАННЯ ЕЛЕКТРОНА – відступи від загальної для більшості елементів послідовності заповнення електронних оболонок (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d і так далі), пов'язані з тим, що ці "порушення правил" забезпечують атомам деяких елементів меншу енергію порівняно із заповненням електронних оболонок "за правилами".

ПРОСТА РЕЧОВИНА – речовина, яка складається з атомів лише одного елемента або з молекул, побудованих з атомів одного елемента. Приклади: залізо, кисень, алмаз, аргон, мідь і т.д.

ПРОТОН – стійка елементарна (тобто нероздільна) частинка з елементарним (тобто найменшим з можливих) позитивним електричним зарядом і масою $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг (або 1,00728 а.о.м.). Протони разом з нейтронами входять до складу атомних ядер. Порядковий номер хімічного елемента в Періодичній системі Д. І. Менделєєва дорівнює числу протонів в ядрі атома цього елемента.

РАДІОХІМІЯ – розділ хімії, що вивчає властивості радіоактивних речовин – хімічних сполук, радіоактивних елементів (тобто елементів, всі ізотопи яких радіоактивні), радіонуклідів (у т.ч. радіоактивних ізоотопів нерадіоактивних елементів).

РЕАГЕНТИ – вихідні речовини в хімічній реакції. Формули реагентів записуються завжди в лівій частині рівняння хімічної реакції.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ – експериментальний метод визначення будови кристалів і геометрії молекул. Рентгенівське випромінювання несе ще більш високу енергію, ніж **УЛЬТРАФІОЛЕТОВЕ**, тому може проникати вглиб "непрозорих" твердих тіл. Якщо рентгенівським випромінюванням опромінити **МОНОКРИСТАЛ** будь-якої речовини, то всередині його рентгенівські промені розсіюються і відбиваються від атомів, розташованих в строгому порядку, даючи теж впорядковане зображення на фотоплівці. Отримане фотозображення можна розшифрувати таким

чином, що виходять координати x , y , z для кожного атома кристала в тривимірному просторі. Поєднуючи знайдені точки лініями, отримують точні геометричні зображення молекул речовини.

РЕЧОВИНА – в природознавстві існує ряд понять, яким важко дати строге визначення. Речовина – одне з таких понять. У загальному значенні воно використовується для позначення того, що заповнює простір і має масу. У більш вузькому сенсі – речовина – це те, з чого складаються навколо нас предмети. У хімії частіше використовується поняття конкретної речовини – хлорид натрію, сульфат кальцію, цукор, бензин і т.д. Див. також "*проста речовина*", "*складна речовина*", "*суміш*".

РОЗЧИННІСТЬ – здатність речовини розчинятися в тому чи іншому розчиннику. Мірою розчинності речовини за певних умов є його вміст в насиченому розчині.

РОЗЧИННИК – з двох або кількох компонентів розчину розчинником називається той, який взятий в більшій кількості і має той же агрегатний стан, що й розчин в цілому.

РОЗЧИН НАСИЧЕНИЙ – розчин, в якому дана речовина при даній температурі вже більше не розчиняється. Насичений розчин знаходиться в динамічній рівновазі з нерозчиненою (при даних умовах) речовиною.

РОЗЧИНИ – просте визначення: однорідні молекулярні суміші з двох або більше речовин. Більш повне визначення: розчинами називають фізико-хімічні однорідні суміші змінного складу, що складаються з двох або декількох речовин і продуктів їх взаємодії.

СЕДИМЕНТАЦІЯ (*sedimentum* — осідання) – осідання або спливання часток дисперсної фази (твердих крупинок, крапельок рідини, бульбашок газу) в рідкому або газоподібному дисперсійному середовищі в гравітаційному полі або полі відцентрових сил. Седиментація відбувається, якщо направлений рух часток під дією сили тяжіння або відцентрової сили переважає над хаотичним тепловим рухом частинок.

СКЛАДНА РЕЧОВИНА – речовина, яка складається з молекул, побудованих з атомів різних елементів. Приклади: сіль, цукор, діоксид вуглецю, бензин, вода і т.д.

СОЛІ – складні речовини, в яких атоми металу пов'язані з кислотними залишками.

СОЛІ КИСЛІ – солі, які крім іонів металу і кислотного залишку містять іони водню.

СОЛІ ОСНОВНІ – солі, які крім іонів металу і кислотного залишку містять гідроксильні групи (ОН-групи).

СОЛЬВАТАЦІЯ – взаємодія молекул розчиненої речовини (або їх асоціатів) з молекулами розчинника. Призводить до зміни

властивостей молекул в розчині (у порівнянні з властивостями газової фази), впливає на всі фіз. і фіз.-хім. процеси, що протікають в розчинах, в т.ч. визначає швидкість реакцій в розчинах і положення рівноваги, а в ряді випадків і їх механізм. Сольватацію у водних середовищах часто називають *гідратацією*. Найбільш інтенсивна Сольватація іонів у розчинах електролітів.

СОРБЦІЯ (від лат. *Sorbeo* – поглинаю) – захоплення газу або пари твердим тілом або рідиною[1]. Тіло, що поглинає, називається сорбентом, а речовина, котра поглинається ним – сорбатом (або сорбтивом). Розрізняють декілька видів поглинання речовини:

- **АБСОРБЦІЯ** – всією масою рідкого сорбенту;
- **АДСОРБЦІЯ** – поверхневим шаром твердого або рідкого сорбенту;
- **ОКЛЮЗІЯ** – поглинання речовини з газового середовища всією масою твердого тіла або розплаву;
- **ХЕМОСОРБЦІЯ** – сорбція, що супроводжується хімічною взаємодією сорбенту з речовиною, що поглинається;
- **КАПІЛЯРНА КОНДЕНСАЦІЯ** – сорбція пари високопористими тілами.

СТАНДАРТНА ЕНТАЛЬПІЯ УТВОРЕННЯ РЕЧОВИНИ – тепловий ефект реакції утворення даної речовини з елементів за певних умов. Див. також **ТЕПЛОВОЇ ЕФЕКТ, СТАНДАРТНІ УМОВИ та ЕНТАЛЬПІЯ**.

СТАНДАРТНІ УМОВИ, СТАНДАРТНІ СТАНИ (не плутати з **НОРМАЛЬНИМИ УМОВАМИ!**) – стан речовини при 25 °С (298 °К) і 1 атм (101325 Па), а для простих речовин, крім того, стан найбільш стійкої при цих умовах алотропної **МОДИФІКАЦІЇ**. Наприклад, для вуглецю стандартним станом є графіт, але не алмаз. Від простих речовин в їх стандартному стані відраховують **СТАНДАРТНІ ЗМІНИ ЕНТАЛЬПІЇ** (ΔH°_{298}) при утворенні складної речовини.

СТАЦІОНАРНІ ОРБІТИ – в квантовій теорії – електронні орбіти навколо атомного ядра, перебуваючи на яких електрон може існувати, не випромінюючи і не поглинаючи енергію.

СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ – при утворенні хімічних зв'язків між атомами електрони частково передаються від менш електроноакцепторних атомів до більш електроноакцепторних атомів. Кількість відданих або прийнятих атомом електронів називається ступенем окиснення атома в молекулі. При зв'язуванні різних атомів ступінь окиснення дорівнює заряду, який придбав би атом в цій сполуці, якби вона могла складатися лише з іонів. Описує стан атома в молекулі.

СТРУКТУРНА ФОРМУЛА – зображення молекули, в якому показано порядок зв'язування атомів між собою. Хімічні зв'язки в

таких формулах позначаються рисками. Наприклад, структурні формули: Cl-Ca-Cl (молекула CaCl_2), $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ (молекула CO_2) і т.д. Рекомендується в структурних формулах зображати також і неподілені пари електронів.

СУБАТОМНІ ЧАСТИНКИ (елементарні частинки) – ряд різних за своїми властивостями мікрочастинок, з яких складаються атоми. Назву "елементарні" було вжито у зв'язку з тим, що ці частинки вважалися нерозкладними на складові частини. Однак, ця властивість субатомних частинок умовна, тому що в наш час встановлено, що вони теж є складними фізичними об'єктами.

СУМІШ – речовина, що складається з молекул або атомів двох або декількох речовин (неважливо – простих або складних). Речовини, з яких складається суміш, можуть бути розділені. Приклади: повітря, морська вода, сплав двох металів, розчин цукру і т.д.

СУСПЕНЗІЇ (від пізньолат. *suspensio* – підвішування) — дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем та твердою диспергованою (дисперсною) фазою, частинки якої достатньо великі, щоб протидіяти броунівському руху. На відміну від високодисперсних систем, в суспензії частинки відносно швидко седиментують (випадають в осад, або спливають на поверхню рідини).

ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЇ – теплота, виділена або поглинута при протіканні хімічної реакції. Зазвичай позначається символами Q або ΔE . При постійному тиску **ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЇ** (ΔE) дорівнює зміні ентальпії (ΔH). У термохімічній системі знаків позитивним вважається тепловий ефект *екзотермічної* реакції (у якій тепло виділяється "назовні"). У термодинамічній системі знаків тепловий ефект екзотермічної реакції вважається негативним ($Q = -\Delta H$).

ТИПИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ:

- **З'ЄДНАННЯ** – коли дві (або більше) речовини-реагенти з'єднуються в одну, більш складну речовину;
- **РОЗКЛАДАННЯ** – коли одна складна вихідна речовина розкладається на дві або кілька простіших;
- **ОБМІНУ** – коли реагенти обмінюються між собою атомами або цілими складовими частинами своїх молекул (складними іонами).
- **ЗАМІЩЕННЯ** – реакції обміну, в яких бере участь якась проста речовина, що заміщає один з елементів у складній речовині;
- **НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ** – (важливий різновид реакцій обміну): реакції обміну між кислотою і основою, в результаті яких утворюється сіль і вода;

- ОКИСНО-ВІДНОВНІ – реакції всіх перерахованих вище типів, в яких відбувається зміна ступеня окислення будь-яких атомів в реагуючих молекулах.

ТИТРУВАННЯ – спосіб визначення молярності розчину речовини А за допомогою розчину речовини Б, яка реагує з речовиною А. До точно відміряного об'єму досліджуваного розчину А по краплях додають розчин Б відомої концентрації. Закінчення реакції визначають за допомогою ІНДИКАТОРА. За об'ємом витраченого розчину Б судять про число молей речовини А у відібраній пробі і в усьому розчині А.

УЛЬТРАФІОЛЕТОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ – електромагнітне випромінювання (світло), довжина хвилі якого коротша від довжини хвилі видимого фіолетового кольору. Див. також "довжина хвилі".

ФІЗИЧНІ ЯВИЩА – явища, які не супроводжуються перетворенням одних речовин на інші шляхом розриву і утворення зв'язків в їх молекулах.

ФЛОТАЦІЯ (від фр. Flottation) – спосіб розділення сумішей твердих дрібних частинок, які належать різним речовинам, а також виділення крапель дисперсної фази з емульсій, заснований на їх різній змочуваності і здатності накопичуватися на поверхні розділу фаз. Флотація можлива тільки при неповному змочуванні поверхні частинок, що виділяються рідиною. Зазвичай це досягається шляхом додавання невеликих кількостей спеціальних речовин – флотореагентів.

ХІМІЧНІ ЯВИЩА – явища, при яких одні речовини, які мають певний склад і властивості, перетворюються на інші речовини – з іншим складом та іншими властивостями. При цьому у складі атомних ядер змін не відбувається. Хімічні явища називають інакше *хімічними реакціями*.

ХІМІЯ – наука про речовини та закони, за якими відбуваються їх перетворення в інші речовини.

ЦИКЛ БІОГЕОХІМІЧНИЙ – система незамкнутих і незворотних кругообігів хімічних речовин в неорганічній природі через рослини і тварини в органічну природу.

ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ – кількість речовини, яка вступає в реакцію або утворюється при реакції за одиницю часу в одиниці об'єму системи. Має розмірність моль/л · с⁻¹.

ЯДЕРНІ РЕАКЦІЇ – перетворення одних речовин на інші, але не шляхом розриву і утворення хімічних зв'язків, а шляхом зміни будови ядер елементів, які беруть участь в таких реакціях.

Навчальне електронне видання

**Костік Володимир Вікторович
Шевченко Валентин Федорович**

ЗАГАЛЬНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Конспект лекцій

Видавець і виготовлювач

Одеський державний екологічний університет

вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016

тел./факс: (0482) 32-67-35

E-mail: info@odeku.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 5242 від 08.11.2016