

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра «Загальнонаукові дисципліни»

ТЕКСТ ЛЕКЦІЙ З ХІМІЇ ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ
"АВТОМОБІЛЬНИЙ ТРАНСПОРТ"
(ДОЦЕНТ КАРПИНЕЦЬ А.П.)

Горлівка 2014

ЗМІСТ

МОДУЛЬ І

Лекція 1. Вступ. Хімія як наука, що вивчає склад, будову, властивості й процеси перетворення речовин. Загальні дидактичні рекомендації. Хімія і прискорення науково-технічного прогресу на автомобільному транспорті. Основні поняття хімії. Хімічні закони: закон збереження маси, сталості складу, еквівалентів, періодичний закон Д.І. Менделєєва. Класифікація неорганічних сполук. Встановлення формул хімічних речовин.....	2
Лекція 2. Квантова теорія будови атомів. Діалектика розвитку уявлень про будову атомів. Фізичний зміст чотирьох квантових чисел. Принцип Паулі. Правила Гунда і Клечковського. Електронні формули (конфігурації) атомів s, p, d і f – елементів. Будова атомів і систематика хімічних елементів.....	11
Лекція 3. Періодичний закон Д.І. Менделєєва у світлі сучасних уявлень про будову атомів. Основні експериментальні докази складності структури атома. Енергія іонізація та її зміна у групах і періодах. Основні закономірності періодичного закону Д.І. Менделєєва. Енергія спорідненості до електрона та її зміна у групах і періодах. Електронегативність елементів та характер її змін у групах і періодах. Кислотно – основний характер оксидів і гідроксидів s, p, d, f – елементів. Синтез нових хімічних елементів.....	15
Лекція 4. Хімічний зв'язок і валентність елементів. Метод валентних зв'язків. Механізм утворення молекули водню. Властивість ковалентного зв'язку – насичення. Властивості ковалентного зв'язку - напрямленість, полярність. σ , π – зв'язки у ковалентних сполуках. Геометрія молекул типу АВ, А ₂ В, А ₃ В. Явище гібридизації (sp, sp ² , sp ³). Сучасні фізико-хімічні методи визначення будови молекул. Полярність ковалентних сполук. Дипольний момент. Донорно-акцепторний, іонний, водневий зв'язок та їх вплив на фізико-хімічні властивості речовин. Метод МО.....	24
Лекція 5. Закономірності перебігу хімічних реакцій. Елементи хімічної термодинаміки. Внутрішня енергія та ентальпія систем. Перший закон термодинаміки. Термохімічні закони. Закони термохімії. Оцінка теплотворної здатності нафтових й синтетичних палив. Ентропія і природа речовин. Енергія Гіббса та її зміни в хімічних реакціях. Направленість процесів.....	40
Лекція 6. Кінетика хімічних реакцій у гомогенних і гетерогенних системах. Основний закон хімічної кінетики. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Механізм хімічного перетворення. Каталіз та його використання під час одержання автомобільних бензинів. Хімічна рівновага у гомогенних і гетерогенних системах. Вплив концентрації реагентів, температури, тиску на стан хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє. Розрахунок хімічних рівноваг на ПК.....	43

МОДУЛЬ 2

Лекція 7. Розчини і їх основні компоненти. Способи вираження концентрації розчинів. Теплові та хімічні явища при розчиненні. Сучасна теорія утворення

розчинів. Властивості розчинів неелектролітів. Закони Рауля. Застосування неелектролітів на автомобільному транспорті. Властивості розчинів електролітів. Механізм процесу електролітичної дисоціації.....	53
Лекція 8. Ступінь електролітичної дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Іонні рівняння реакцій. Закон розбавлення Оствальда. Іонний добуток води. Водневий показник рН. Добуток розчинності важкорозчинних сполук. Окисно-відновні реакції (ОВР). Сучасна теорія ОВР. Елементи- відновники й окислювачі та їх розміщення в системі Д.І. Менделєєва. Будова атомів і ОВР. Застосування ОВР на транспорті.....	63
Лекція 9. Хімічні джерела струму. Механізм виникнення електродних потенціалів. Будова подвійного електричного шару на межі розподілу метал-розчин. Ряд напруг (активності) металів . Рівняння Нернста. Гальванічні елементи (Данієля-Якобі, Вольта, концентраційний).....	74
Лекція 10. Хімічні джерела електричного струму. Акумулятори-кислотні й лужні. Паливні елементи та перспективи їх застосування на транспорті. Електрохімічна корозія та захист від неї.....	80
Лекція 11. Хімічні властивості металів і сплавів. Основні методи добування металів із руд. Відновна активність металів з киснем, водою, розчинами гідроксидів, кислот, солей. Хімічна корозія металів та захист від неї під час експлуатації автотранспорту.....	85
Лекція 12. Електроліз розплавів та водних розчинів. Механізм процесу і застосування. Послідовність розряду молекул і іонів води на катоді та аноді. Первинні й вторинні продукти електролізу.....	91
Лекція 13. Електроліз водних розчинів різних сполук. Електроліз на розчинному аноді. Закони Фарадея. Приклади ектролізу на інертних електродах. Розрахунки електродних процесів.....	94
Лекція 14. Органічні сполуки та їх специфічні властивості. Теорія будови органічних речовин О.М. Бутлерова та її сучасна інтерпретація. Ізомерія. Класифікація органічних сполук. Використання органічних сполук на автомобільному транспорті.....	97
Лекція 15. Органічні полімерні матеріали. Методи синтезу ВМС: полімеризація, суполімеризація, поліконденсація. Механізм і стадії процесів. Фізико-хімічні властивості полімерів і пластмас на їх основі. Перспективи використання полімерів в автомобільному транспорті.....	101
Лекція 16. Проблема легких конструкційних матеріалів та її вирішення в Україні. Магній і Берилій, їх добування, фізико-хімічні властивості і застосування.....	106
Лекція 17. Науково-технічний прогрес на автомобільному транспорті та вирішення проблеми легких конструкційних матеріалів. Алюміній і Титан, їх одержання, властивості і застосування. Жорсткість води та шляхи її усунення.....	109

Лекція 1. Вступ. Предмет хімії. Загальні дидактичні рекомендації. Роль хімії у забезпеченні науково-технічного прогресу на автомобільному транспорті. Основні поняття хімії. (Розділ 1).

Хімія належить до природничих наук, які вивчають матеріальний світ у всій різноманітності його існування і перетворень. Предметом природничих наук є матерія і рух у їх нерозривній єдності.

Матерія – це філософська категорія для позначення безлічі всіх існуючих у світі об'єктів і систем, загальної основи всіх явищ, властивостей, зв'язків та відношень. Формами буття і розвитку матерії є **рух, простір і час**. Джерело руху матерії міститься в ній самій як внутрішня спірність предметів і явищ.

Основні види матерії – це **речовина** (вода, земля, повітря, вугілля, водень, електрони, нейтрони тощо) і **поле** (електромагнітне, гравітаційне, ядерне та інші поля, різні мікрочастинки, які не мають маси спокою).

Основна властивість матерії - її **здатність рухатись, змінюватись**. На різних стадіях організації матерії її видам притаманна своя форма руху. Наприклад, взаємодії атомів з утворенням молекул відповідає **хімічна форма руху матерії**.

Хімія вивчає хімічну форму руху матерії, тобто перетворення одних речовин на інші з утворенням нових молекул, кристалів, іонів, вільних радикалів тощо, а також склад і властивості речовин. **Речовиною** називають вид матерії, що має певні хімічні і фізичні властивості за даних умов.

Якщо у природі відбулась яка – небудь якісна зміна, то це означає, що змінився або хімічний склад, або форма руху, або те й інше, тобто відбулась кількісна зміна. Цей важливий висновок і відбиває один із основних законів діалектики – закон переходу кількісних змін у якісні. Отже, **хімія – це наука, що вивчає речовини та процеси їх перетворення, які супроводжуються зміною їхнього складу і структури**.

Хімія в житті людей відіграє винятково важливу роль. Вона забезпечує ріст матеріальних благ, синтез нових важливих матеріалів. Зокрема, для автомобільного транспорту: завдяки хімії створюються високоефективні штучні палива, корозійно стійкі конструкційні матеріали, полімери і пластмаси із заданими фізико-хімічними властивостями тощо. Детально цю проблему ми будемо вивчати у прикладній частині нашого курсу.

Вивчення дидактичного циклу вузівського курсу хімії реалізується в процесі трьох взаємозалежних форм занять: лекцій, лабораторного практикуму та індивідуальної роботи студентів.

Рекомендована література:

1. В.І. Кириченко. Загальна хімія. Навчальний посібник. – К.: Вища школа, 2005 р. – 639 с.
2. Н.В. Романова. Загальна та неорганічна хімія. Підручник для студентів вищих навчальних закладів. К. – Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. – 480с.
3. Л.Б. Цветкова, О.П. Романюк. Хімія в таблицях, схемах та визначеннях. – Львів.: «Магнолія плюс – 2006», 2006, 72с.

4. А.П. Карпинець, І.Є. Голуб. Методичний посібник для виконання лабораторного практикуму з хімії галузі знань 0701 "Транспорт і транспортна інфраструктура" для студентів напрямів підготовки: 6.070106 – "Автомобільний транспорт" і 6.070101 – "Транспортні технології (автомобільний транспорт)" – Горлівка: АДІ, 2011 – 56 с (№ 15-36).

Визначимо основні поняття хімії – такі як атом, молекула, елемент, моль, хімічна сполука та інші.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка має сталий склад і здатна зберігати основні хімічні властивості цієї речовини. Молекули простих речовин

(H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 та інші) складаються з атомів одного хімічного елемента, а молекули

складних речовин – з атомів різних елементів (H_2O , C_8H_{18} – ізооктан, CH_3OH – штучне паливо).

Атом – це найменша хімічно неподільна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

Кількість хімічних речовин виражається в молях.

Моль – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, іонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0, 012 кг нукліда Карбону ^{12}C .

Хімічний елемент можна визначити як окремий вид атомів, що характеризується певними властивостями, або як сукупність атомів з однаковими зарядами ядер.

Хімічною сполукою або складною речовиною називають індивідуальну речовину, молекули або кристали якої складаються з атомів двох або більше елементів, наприклад, натрій хлорид $NaCl$, кальцій гідроксид $Ca(OH)_2$.

Лекція 1. Стехіометричні закони хімії. Класифікація неорганічних сполук. Встановлення формул хімічних сполук. (Розділ 2)

Ці питання ми будемо на лекції розглядати досить коротко – з одного боку, це – повторення матеріалу, який Ви раніше вивчали в школі, а з другого – необхідні сучасні рекомендації Ви одержите під час виконання лабораторного практикуму.

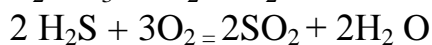
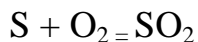
Один з основних законів хімії – **закон збереження маси** (відкритий і експериментально - підтверджений великим російським вченим М.В. Ломоносовим у 1748р.) : **Маса речовин, що виступила в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.**

Закон еквівалентності маси і енергії (рівняння Ейнштейна) :

$$E = mc^2,$$

де c – швидкість світла. Це – математичний вираз закону збереження маси й енергії - одного з основних законів сучасної фізики. Згідно з цим законом **зміни маси на величину Δm відповідає цілком певна зміна енергії.**

Закон сталості складу (1808р., Ж. Пруст) : *кожна хімічна сполука незалежно від способу та умов добування має сталий якісний та кількісний склад.* Наприклад, SO₂ можна добувати за допомогою різних реакцій



Проте у чистому вигляді існує лише один SO₂, в якому завжди міститься 50 мас. % кисню.

Закон кратних відношень (відкритий у 1830р. Дж. Дальтоном) : *якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук молекулярної будови, то на одну й ту саму кількість одного з них припадають такі кількості іншого, які відносяться між собою як невеликі цілі числа.*

Цей закон стає зрозумілішим, якщо його проілюструвати на прикладі оксигеновмісних сполук Нітрогену: N₂O, NO, N₂O₃, N₂O₅. Так, масові частки Оксигену , що припадають на одну масову частку Нітрогену, відносяться між собою (див. таблицю) як числа 0, 57 : 1, 14 : 1, 71 : 2, 29 : 2, 85, тобто як невеликі цілі числа 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Закон сталості складу сприяв тому, що в хімії згодом були введені поняття **еквівалент і молярна маса еквівалента** .

Еквівалентом елемента називають таку його кількість, яка сполучається з одним молекул атомів Гідрогену або замінює таку саму кількість атомів Гідрогену в хімічних реакціях.

Маса одного еквівалента елемента називається молярною масою еквівалента. Наприклад, у сполуках HF, H₂O, NH₃ еквіваленти Флуору, Оксигену та Нітрогену дорівнюють 1; ½ ; 1/3 моль, а молекулярні маси еквівалентів відповідно 18,99 ; 8 ; 4,67 г/моль.

Поняття про еквівалент і молекулярну масу еквівалента поширюються і на складні речовини. **Еквівалентом складної речовини називається така її кількість, яка взаємодіє без залишку з одним еквівалентом водню або з одним еквівалентом будь – якої речовини.**

Зрозуміло, що в хімічних реакціях різні індивідуальні речовини беруть участь у суворо еквівалентних кількостях. В цьому і полягає **закон еквівалентів: хімічні елементи сполучаються один з одним, а речовини реагують між собою у кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам:**

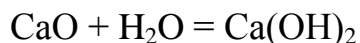
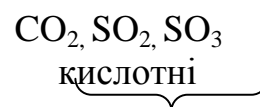
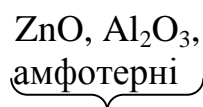
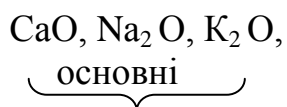
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2};$$

де m₁, m₂ – маси елементів або речовин, E₁, E₂ - їхні еквіваленти.

Розглянемо класифікацію неорганічних сполук (див. таб. 2). Складні неорганічні речовини (їх зараз 700 тис.) поділяють на чотири найважливіші класи: оксиди, гідроксиди (основи), кислоти, солі.

Оксиди – це бінарні сполуки, що складаються з двох елементів, один з яких – Оксиген у ступені окиснення 2 - .

Солетворні оксиди у свою чергу розподіляються на **основні, кислотні та амфотерні**:



Фенолфталеїн безбарвний → малиновий



Індикатор лакмус синій → червоний

Кислотні оксиди, окрім SiO_2 , розчиняються у воді, тому їх називають ангідридами відповідних кислот.

Оксиди d – елементів (ZnO , CuO та інші) у воді не розчиняються.

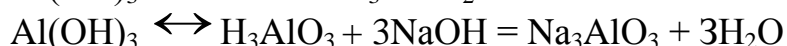
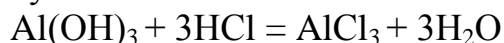
Методи синтезу різних оксидів та найважливіші реакції за їхньою участю ми розглянемо під час лабораторного практикуму.

Згідно з протонною теорією кислот та основ, запропонованою Г.Бренстедом, **основами є речовини, які здатні приймати протони.**

За сучасною номенклатурою їх прийнято називати гідроксидами елементів з визначенням ступеня окислення: літій гідроксид – LiOH , кальцій гідроксид Ca(OH)_2 , ферум (III) гідроксид – Fe(OH)_3 .

Амфотерними називаються такі гідроксиди, які під час дисоціації утворюють одночасно гідроксид – іон OH^- та катіони H^+ . Такими є Zn(OH)_2 , Be(OH)_2 , Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 та інші.

Амфотерні гідроксиди взаємодіють як з розчинами кислот, так і з розчинами лугів:

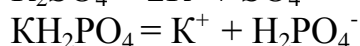


Згідно з протонною теорією кислот та основ (Г. Бренстед) кислотою називається речовиною, яка відщеплює при проходженні хімічної взаємодії протони.

Розрізняють кисневі та безкисневі кислоти. З назви випливає, що перші містять Оксиген (HNO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4), а другі не містять його (HF , HCl , H_2S).

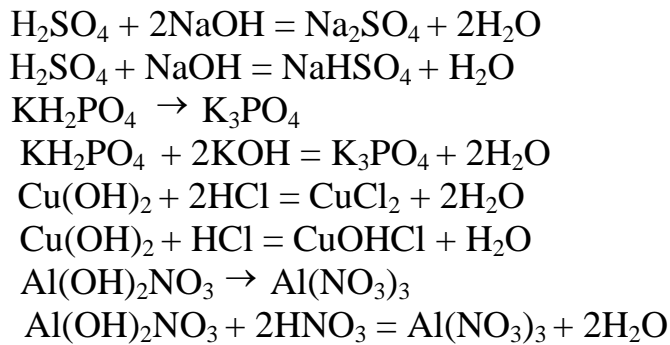
Солями називаються такі сполуки, які при дисоціації у водному розчині утворюють позитивно заряджені іони металів та негативно заряджені іони кислотних залишків, а іноді, крім них, гідрид – іони та гідроксид іони.

Наприклад:



У відповідності до згаданого всі солі можна поділити на середні, кислі та основні.

Розглянемо шляхи добування солей та їхні перетворення.



Розглянемо наступне питання – встановлення формул хімічних сполук. Зазначимо насамперед, що хімічна формула речовини відображає її якісний та кількісний склад. Наприклад: H_2O і H_2O_2 – дві різні сполуки Гідрогену з Оксигеном. Формули бувають найпростіші (емпіричні) та справжні (молекулярні).

Наведемо два приклада встановлення формул.

Приклад 1. Виведіть найпростішу формулу антидетонатора, що містить 64,1% Рь, 29,7% Н.

Позначимо шукану формулу речовини $\text{Pb}_x\text{C}_y\text{H}_z$, де x , y і z - відповідно числа атомів Плюмбуму, Карбону і Гідрогену.

Знайдемо атомні частки цих елементів, поділивши їх масовий вміст на відповідні атомні маси:

$$\begin{aligned}
X : Y : Z &= \frac{64,1}{207} : \frac{29,7}{1} : \frac{6}{10} \\
X : Y : Z &= 0,31 : 2,48 : 0,6
\end{aligned}$$

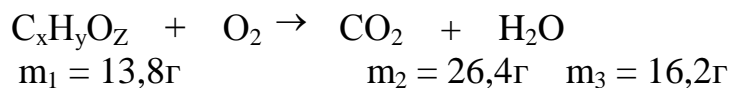
Розділивши добути атомні частини елементів на найменшу з них, дістанемо співвідношення між кількостями атомів елементів у сполуці, тобто:

$$X : Y : Z = 1 : 8 : 20,$$

яке відповідає найпростішій, або емпіричній, формулі $\text{PbC}_8\text{H}_{20} \rightarrow \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ - тетраетилплюмбум.

Приклад 2. При повному згорянні 13,8г органічної речовини утворилося 26,4г CO_2 і 16,2г H_2O . Густина пари цієї речовини за повітрям дорівнює 1,59. Встановить молекулярну формулу цієї сполуки.

Розв'язання



$$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ г/моль}$$

$$\text{У } 44 \text{ г } \text{CO}_2 \text{ міститься } 12 \text{ г Карбону, а у } 26,4 \text{ г } \overline{a = 7,2\text{г}} \quad \text{а}$$

Аналогічно:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль}$$

$$\text{У } 18 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \text{ міститься } 2 \text{ г Гідрогену, а у } 16,2 \text{ г } \overline{b = 1,8\text{г}} \quad \text{в}$$

тоді вміст Оксигену становить:

$$13,8\text{г} - 7,2\text{г} - 1,8\text{г} = 4,8\text{г}$$

Таким чином, ми одержали умови задачі, аналогічно попередньої:

$$X : Y : Z = \frac{7,2}{12} : \frac{18}{10} : \frac{4,8}{16}$$

$$X : Y : Z = 0,6 : 1,8 : 0,3$$

$$X : Y : Z = 2 : 6 : 1, \text{ тоді емпірична формула}$$

сполуки $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Щоб встановити справжню, або молекулярну формулу органічної речовини, потрібно знати її молекулярну масу.

$M_{\text{повітря}} = 29 \text{ г/моль}$, тоді

$M_{\text{речовини}} = 1,59 \cdot 29,0 = 46 \text{ (г/моль)}$

$M_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 46 \text{ г/моль}$

Із зіставлення молекулярних мас стає зрозуміло, що наведена вище формула – молекулярна.

Лекція 2. Квантова теорія будови атома. Квантові числа та їх фізичний зміст. Принцип Паулі . Правило Гунда і Клечковського.

В основу *квантової теорії будови атома* закладені такі положення :

1. *Електрон має подвійну (корпускулярно – хвильову) природу.*

Він може поводити себе і як частка, і як хвиля : подібно матеріальній частинці, електрон має масу і заряд; в той же час потік електронів, що рухається , виявляє хвильові властивості , наприклад, дифракцію. Довжина хвилі , яку випромінює, та його швидкість впливають з формули де Бройля:

$$\lambda = h / m \cdot v$$

де m = маса електрона,

v = швидкість електрона,

h = стала Планка.

2. *Для електрона неможливо водночас виміряти координату та швидкість.*

Чим точніше вимірюється швидкість, тим більша невизначеність у координаті, і навпаки. Математичним виразом принципу невизначеності, який запропонував німецький фізик В.Гейзенберг, є співвідношення:

$$\Delta x \cdot \Delta p > h/2$$

Де Δx – невизначеність у просторі,

Δp – похибка у вимірюванні швидкості.

3. *Електрон в атомі не рухається по сталих траєкторіях, а може знаходитись де завгодно в навколо ядерному просторі.*

Але вірогідність його знаходження в різних частинах цього неоднакова . Простір навколо ядра, в якому вірогідність знаходження електрона досить значна (густина заряду електрона максимальна), називається **орбіталлю**.

Ці три положення складають основу нової теорії, яка дає уявлення про рух мікрочасток-**квантової механіки**.

Для користування цією теорією треба оперувати складним математичним апаратом. Значний інтерес становлять також висновки з цієї теорії, які допомагають з'ясувати будову атомів та молекул, поняття валентності тощо. З цієї точки зору найважливішим є поняття про **квантові числа – головне n , побічне (орбітальне) l , магнітне m , спінове s** . Вони дають змогу зрозуміти стан електрона в атомі. Що з являють собою ці числа?

Квантові числа електронів.

	S	s, p	s,p,d	s,p,d,f
$(+Z)$	2	8	18	32
Ядро	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$

Головне квантове число n визначає загальну енергію електрона **на даному енергетичному рівні**.

n - приймає тільки цілочислені значення, починаючи з одиниці ($n=1,2,3,4,5,6,7$). Чим більше n , тим вище запас енергії електрона на енергетичному рівні.

За формулою:

$$X_{\max} = 2n^2$$

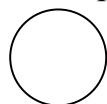
Знаходимо максимальне число елементів на даному рівні:

$n=1$	$x=2$
$n=2$	$x=8$
$n=3$	$x=18$
$n=4$	$x=32$

l - побічне (орбітальне) квантове число визначає енергію енергетичного підрівня і характеризує форму електронної хмари (орбіталі).

l змінюється в межах від 0 до $(n-1)$.

Наведемо конкретні приклади: $n=1, l=0, s$ -підрівень, а електрона хмара має кулясту форму



$n=2$ { $l=0$, s-підрівень
 $l=1$, p-підрівень

численні значення l	0	1	2	3	4
позначення літерами	s	p	d	f	g

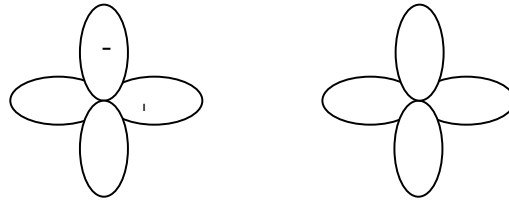
при $l=1$ (p-орбіталь) електронна хмаринка має форму гантелі:

$n=3$ { $l=0$, s- підрівень ,
 $l=1$, p-підрівень,
 $l=2$, d-підрівень.



А при $l=2$ (d - орбіталь) - має форму « чотири - пелюсткової » фігури:

причому знаки хвильової функції в « пелюстках » чергуються.



$$n=4 \begin{cases} l=0, & s\text{- підрівень} \\ l=1, & p\text{- підрівень} \\ l=2, & d\text{- підрівень} \\ l=3, & f\text{- підрівень} \end{cases}$$

форма f - орбіталі – досить складна

Крім форми електронної хмарки, побічне квантове число визначає орбітальний момент P – момент імпульсу електрона при його обертанні навколо ядра (звідки й друга назва цього квантового числа-орбітальне).

$$P = h \sqrt{l(l+1)}$$

Таким чином, ми приходимо до поняття орбіталі.

Орбіталь – це сукупність положень електрона в атомі, тобто об'ємі простору, в якому найбільш вірогідне знаходження електрона.

Магнітне квантове число m визначає орієнтацію електронної орбіталі у магнітному полі на даному енергетичному підрівні.

Воно може набувати будь-яких цілочисленіх значень від $-l$ до $+l$, включаючи нуль. Отже, кожному значенню l відповідає $(2l+1)$ значень m .

Кількість різних значень m залежить від l орієнтацій електронної хмари у просторі, тобто кількість орбіталей на даному підрівні.

Так, для s- підрівня ($l=0$) можливе тільки одне значення m ($m=0$), тобто одна орбіталь, для p- підрівня ($l=1$)- три значення $m(-1,0,+1)$ - тобто три орбіталі для d- підрівня ($l=2$)- п'ять значень $m(-2,-1,0,+1,+2)$, для f-підрівня: $l=3$, $m(-3,-2,-1,0,+1,+2,+3)$ - сім орбіталей.

Таким чином кожному значенню m відповідає своя атомна орбіталь (АО), яку іноді зображають у вигляді енергетичних комірок: для s – елементів – одна орбіталь, або енергетична комірка \square , для p- елементів-три $\square\square\square$, для d- елементів – п'ять $\square\square\square\square\square$, для f- підрівня – сім $\square\square\square\square\square\square\square$.

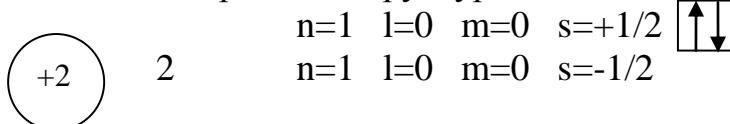
Спінове квантове число (спін) s характеризує обертання електрона навколо власної осі.

S набуває двох значень: $+1/2$; $-1/2$. для унаочнення кожен електрон на орбіталі позначають стрілкою в енергетичній комірці \square . Якщо ж на одній орбіталі перебувають два електрони, то вони повинні мати різні спінові числа. Це можна зобразити так \square протилежно напрямленні спіни двох електронів називають **антипаралельними**.

Послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів та підрівнів.

1. Принцип (заборона) Паулі: **В атомі не може бути навіть двох електронів з однаковими значеннями чотирьох квантових чисел.**

Розглянемо на прикладі структури атома Гелію:

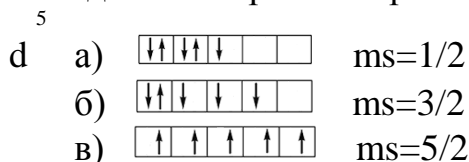


Тобто три квантових числа у електронів однакові, а відрізняються лише величиною s .

Використовуючи принцип Паулі, можна розрахувати максимальне число електронів на підрівні; s - підрівня, одна АО і максимально $2e$; для p -підрівня; 3 АО і $6e$, для d -підрівня-5 АО і $10e$, для f -підрівня-7 АО і $14e$.

2. Правило Гунда: ***У межах певного рівня електрони розташовані таким чином, щоб сумарний спін був максимальним.***

Наведемо конкретний приклад можливого заповнення d -підрівня:



-реалізується тільки третій варіант (в)

3. Правило Клечковського визначає послідовність заповнення підрівнів електронами:

Спочатку заповнюються підрівні, в яких сума головного, й орбітального квантових чисел є найменшою; якщо ж для кількох підрівнів ця сума однакова, то нижчу енергію має підрівень меншим значенням n .

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
n	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5	6
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	0
$(n+l)$	1+0	2+0	2+1	3+0	3+1	3+2	4+0	4+1	4+2	4+3	5+0	5+1	5+2	5+3	6+0
	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6	7	8	9

Таким чином, заповнення електронами d - підрівня запізнюється на одне значення(4 s , а потім 3 d), а f - підрівня - на два значення головного квантового числа(6 s , а потім 4 f).

Лекція 2. Електронні формули атомів s, p, d , і f - елементів. Будова атомів і систематична хімічних елементів. (Розділ 2)

Електронні конфігурації атомів відображають розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях, а електронні схеми, крім того, ще й розміщення їх по орбіталях (енергетичних комірках).

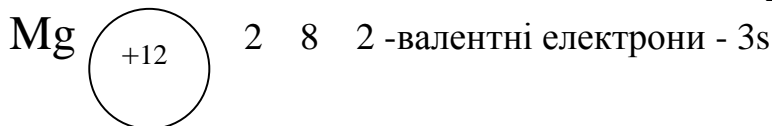
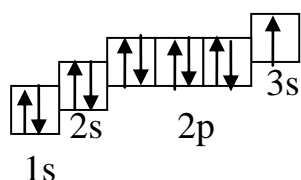
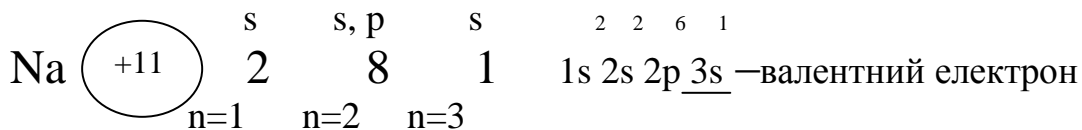
Під час складання електронних конфігурацій необхідно приймати до уваги наступне:

А) загальне число електронів у атомі, яке дорівнює заряду його ядра або порядковому номеру елемента в періодичній системі.

Б) число енергетичних рівнів визначається номером періода, в якому знаходиться елемент;

В) число валентних електронів оцінюється номером групи, в якій розташований елемент.

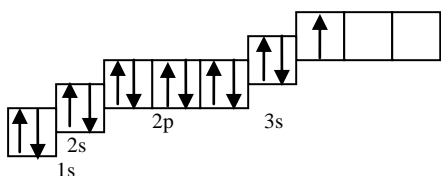
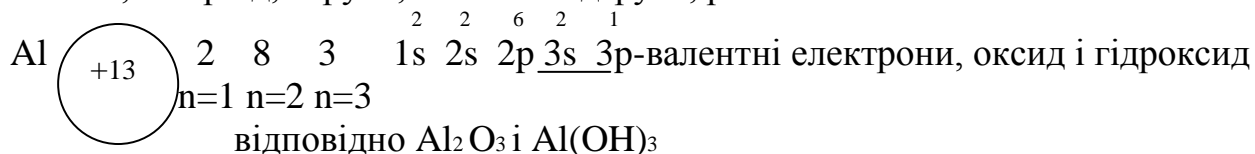
Na, №11, 3 період, група, головна підгрупа.



Na, Mg- s-елементи.

S-елементи утворюють головні підгрупи 1 і 2 групи системи Д. І. Менделєєва (H, Li-Fe, He, Be-Ra). Їхня валентність, а точніше (+) ступень окислення (CO) визначається числом s-електронів і співпадає з номером групи. Звідси склад оксидів і гідроксидів: $Na_2O, NaOH, Mg(OH)_2$, тощо.

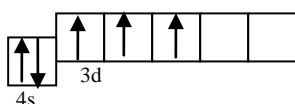
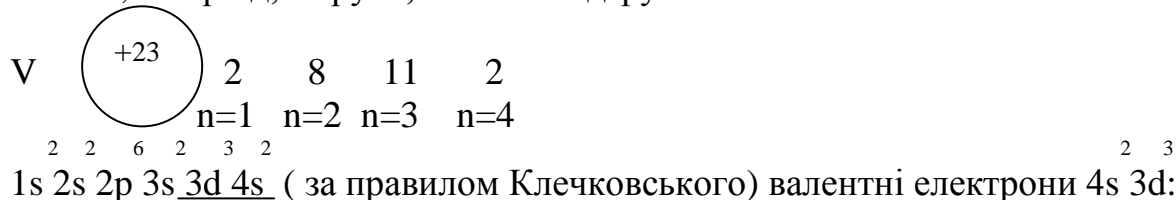
Al №13, 3 період, 3 група, головна підгрупа, p-елемент.



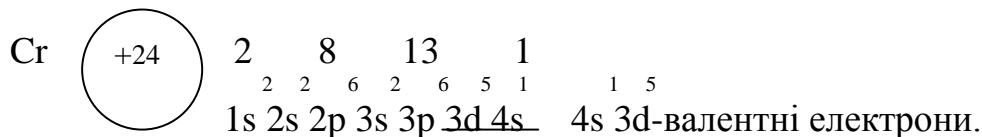
p-елементи утворюють головні підгрупи 3-4 групи періодичної системи. Їхня максимальна валентність (+CO) визначається сумою (s+p)-електронів і співпадає з номером групи.

d-елементи:

V №23, 4 період, v група, побічна підгрупа.



d-елементи утворюють побічні підгрупи: 4-7, 1-8 групи системи Д. І. Менделєєва (великі періоди 4-7). Їх максимальна валентність оцінюється (s+d)-електронів (якщо $d < 5$) і співпадає з номером групи. У окремих d-елементах спостерігається провал (проскок) електрона, наприклад: Cr, № 24, 4 період, 6 група, побічна підгрупа.



Провал електрона спостерігається у наступних d-елементів.

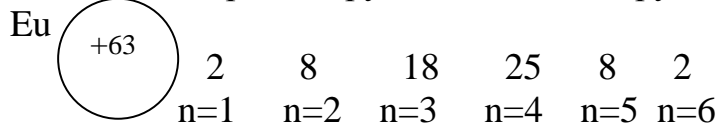
4 період: Cr, Cu _{0 10}

5 період: Nb, Ag, Ru, Mo, Rh, Pd(2-e)-5s 4d

6 період: Pt, Au.

Електронну будову d- елементів розглянемо на прикладі Європію:

Eu ,№63, 6 період,3 група, побічна підгрупа, лантаноїд.



f-елементи утворюють сімейство лантаноїдів та актиноїдів. Їхня валентність, як правило, дорівнює трьом.

Синтез нових хімічних електронів зараз здійснюється у трьох провідних ядерних центрах: Дубна(Росія), Берклі(США), Дармштадт(ФРН). Зокрема, «останній» з елементів №118 одержано в Дубні (листопад 2006р).

Лекція 3. Періодичний закон Д.І. Менделєєва у світі сучасних уявлень про будову атомів. Основні експериментальні докази складності будови атома. Енергія йонізації, та зміна у підгрупах і періодах. (Розділ 1)

Періодичний закон сформулював видатний російський вчений Дмитро Іванович Менделєєв у 1869 році:

Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від атомних ваг елементів.

Графічним виразом цього закону є періодична система елементів Д. І.

Менделєєва. Найважливішими структурами і смисловими поняттями системи є періоди, групи і підгрупи.

Розроблений Д. І. Менделєєвим варіант періодичної системи, в якому елементи великих періодів в розбиті на два ряди, називається **короткоперіодним**.

Коротко нагадаю основні експериментальні докази складності будови атома.

Як відомо, до кінця 19 сторіччя в хімії панувало застаріле уявлення проте що атом - це найменша частина простої речовини, тобто він неподільний. Завдяки дослідженням цілого ряду вчених було встановлено, що атом подільний і є складною системою. Найважливішими з цих досліджень, що лягли в основу створення сучасної уяви про будову атома є :1) електроліз;2) проходження електричного струму в газах;3) радіоактивність.

1. Із законів електролізу (М. Фарадей) відомо, що коли крізь розчин електроліту проходить 96487Кл (Кулонів) електричного струму (це число Фарадея, воно

приблизно дорівнює 96500 Кл/г-екв), то при цьому на електродах виділяється по одному грам-атому одновалентного елемента. Наприклад, при електролізі HCl на катоді виділяється 1г-атом водню, а на аноді – 1г-атом хлору. Грам-атом елемента має $6.02 \cdot 10^{23}$ атомів(число Авагадро). Тоді можна обчислити заряд одновалентного іона:

$$\text{Fe} = \frac{96500 \text{ Кл}}{6.02 \cdot 10^23 \text{ г-екв}} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл або } 4.8 \cdot 10^{-19} \text{ ел.ст.одиниць.}$$

В хімії цей заряд приймається за одиницю заряду.

Як впливає з вивчення електролізу, до складу атома входять **електрони**.

Якщо молекули або атоми втрачають електрони, то утворюються позитивно заряджені іони, а якщо вони приєднують електрони, то утворюють негативно заряджені іони. Заряди іонів відповідають елементарному електричному заряду (це тільки цілі числа).

2. Катодні промені. Вони складаються з потоку електронів і можуть утворюватись внаслідок проходження електричного струму крізь розріджені гази, що знаходяться у скляній посудині, з якої викачане повітря. За відхиленням катодних променів у електричному або магнітному полі визначено відношення заряду електрона до маси, а потім масу електрона, яка дорівнює $9.1 \cdot 10^{-31}$ г, що у 1837 разів менше маси найлегшого атома – Гідрогену.

Дослідження катодних променів показало, що вони виникають при бомбардуванні поверхні катода позитивними іонами газів, які утворюються в трубі внаслідок розряду.

Зазначимо, що вільні електрони утворюються також при прожарюванні металів, опромінюванні їх ультрафіолетовими променями. Отже, це є доказом того, що електрони входять до складу атомів, тому атоми є складними утвореннями.

3. Велику роль у встановленні складної природи атома відіграло відкриття і вивчення **радіоактивності**. Воно, остаточно підтвердило, що атоми складаються з дрібних матеріальних часток. Досліджуючи дію різних речовин на фотоплівку, французький фізик А. Беккерель (1896р) помітив, що сполука урану $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ діє на фотографічну плівку і без попереднього її освітлення.

Дослідами А.Беккереля зацікавився ряд учених. У 1898р. П.Кюрі і його дружина М.Складовська – Кюрі відкрили в урановій руді ще два елементи, які діють на фотоплівку, а саме: Полоній (від латинського слова « Polonia » - Польща) і Радій (від латинського « radius » – промінь).

Здатність деяких елементів в випромінювати невидиме для ока проміння, яке спричиняє почорніння фотографічних плівок, проходить крізь речовини, іонізує повітря, - зветься радіоактивністю, а відповідні елементи – радіоактивними.

Усі елементи, починаючи з полонію, є радіоактивними.

Вивчаючи природу радіоактивного випромінювання, англійський фізик Е.Резерфорд у 1899р. встановив його розщеплення під дією поля (електричного а також магнітного) на α -промені (позитивно заряджені частки), β -промені (як пізніше було встановлено, це потік електронів), а також γ -промені.

Відкриття радіоактивності вперше довело можливість перетворення одних елементів на інші.

Слід особливо відзначити, що ці відкриття відбулися набагато пізніше, ніж був встановлений Д.І.Менделєєвим періодичний закон.

Подальшого розвитку періодичний закон дістав після вивчення рентгенівських спектрів хімічних елементів.

Англійський вчений Г.Мозлі вивчав, як змінюється рентгенівський спектр із зміною природи речовини, розміщеної на антикатоді. Виявилось, що із зростанням порядкового номера елемента металу – антикатада довжини хвиль всіх ліній поступово зменшувались, причому спостерігалась **лінійна залежність кореня квадратного з оберненої величини довжин рентгенівських хвиль від порядкового номера елемента** (закон Мозлі):

$$\frac{1}{\lambda} = a(N-b)$$

де **a** і **b** – константи, які залежать від того, до якої лінії спектра віднесено це рівняння.

Закон Мозлі теоретично пояснив Н.Бор, який вивів співвідношення:

$$\frac{1}{\lambda} = a(Z-b),$$

тобто порядковий номер елемента збігається з зарядом ядра атома.

Закон Мозлі дав змогу визначити заряди ядер атомів і, найголовніше, встановити, що **порядок розміщення елементів у періодичній системі, а отже, і їхні властивості визначаються зарядом ядра атома.**

У зв'язку з цим періодичний закон Д.І.Менделєєва дістав нове (сучасне) формулювання:

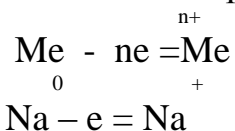
Властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер атомів.

Було також уточнено поняття **елемент** як сукупність атомів з однаковим зарядом ядра.

Хімічні властивості елемента залежать від трьох основних параметрів:

Z – заряду ядра атома; r – радіуса атома, n – числа валентних електронів.

Розглянемо насамперед поведінку металів.



Здатність атомів металів віддавати електрони характеризується енергією іонізації Ей (вимірюється в eV).

Енергією іонізації називають енергію, яку потрібно затратити для відщеплення електрона від не збудженого атома з перетворенням останнього на позитивно заряджений іон. Мінімальна енергія, необхідна для цього, називається потенціалом іонізації.

Найменша напруга зовнішнього поля, за якої швидкість електронів стає достатньою для іонізації атомів, називається потенціалом іонізації цих атомів і виражається у вольтах (В).

Встановлено, що найлегше відщепити один електрон від атома лужного металу, важче від неметалу й особливо важко – від атома інертного газу.

Тобто величина енергії іонізації може бути мірою « металічності » елемента: чим менше Ей, тим сильніше виражені його металічні властивості.

$E_i = f(z, r, n)$ – енергія іонізації залежить від заряду ядра, екрануючої дії електронів внутрішніх енергетичних рівнів, радіуса атома та числа валентних електронів (будові зовнішнього енергетичного рівня). Розглянемо вплив цих факторів на енергію іонізації елементів другого періоду (таблиця 1).

Таблиця 1.

Вплив різних факторів на енергію іонізації елементів 2 періоду

Елемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Заряд ядра	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10
Радіус атома, Нм	0,155	0,113	0,080	0,077	0,055	0,060	0,071	0,112
Зовнішній рівень	2s	2s	2s2p	2s2p	2s2p	2s2p	2s2p	2s2p
Енергія іонізації, еВ	5,39	9,32	8,30	11,26	14,54	13,61	17,42	21,56

В періоді $\xrightarrow{Z, r} \downarrow n$ I Ей зростає.

В ряді від Літію до Неону збільшується заряд ядра, зменшуються розміри атомів і тому посилюється притягання, електронів. Екрануюча дія внутрішніх електронів (1s), кількість яких залишається сталою, змінюється мало. Все це призводить до збільшення енергії іонізації (Ей). Але зростання її від Li до Ne не є монополярним - у Be, N і Ne спостерігаються максимальними. Пояснюється це тим, що наполовину або цілком заповнені підрівні цих атомів мають підвищену стійкість.

Визначимо, як змінюється Ей в головних підгрупах (на при ладі 1 групи, таблиця 2.)

Таблиця 2.

Елемент	Li	Na	K	Rb	Cs
Заряд ядра	+3	+11	+19	+37	+55
Число екрануючих електронних шарів та електронів.	1 2	2 10	3 18	4 36	5 54
Радіус атома, нм	0.155	0.190	0.235	0.248	0.267
Енергія йонізації, еВ.	5,39	5.14	4.34	4.18	3.89

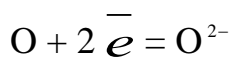
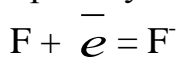
Видно, що у елементів головних підгруп зверху вниз спостерігається значне збільшення зарядів ядер. Разом з тим збільшується і число внутрішніх енергетичних рівнів та розміщених на них електронів. Розрахунки показують, що екрануюча дія цих електронів приблизно компенсує дію на зовнішні електрони зростаючого заряду ядра. Будова зовнішнього енергетичного рівня у елементів однієї підгрупи однакова. Радіуси ж їхніх атомів збільшується, взаємодія зовнішніх електронів з ядром послаблюється і енергія йонізації знижується. З таблиці 2 видно, як змінюється зазначенні фактори та енергія йонізації в ряду лужних металів. В інших групах (головні підгрупи) аналогічно: зверху вниз Z ; r , $n = \text{const}$, тому $E_{\text{и}}$ зменшується і металеві властивості зростають. У елементів побічних підгруп характер зміни $E_{\text{и}}$ зворотній.

№ періоду	Z	елемент	r, нм	$E_{\text{и}}$, eV
4	24	Cr	0,125	6,76
5	42	Mo	0,135	7,10
6	74	W	0,141	7,98

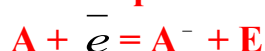
Тобто Z , $r = \text{const}$, $E_{\text{и}}$ зростає і самий активний в підгрупі Cr.

Лекція 3. Основні закономірності періодичного закону Д.І. Менделєєва. Енергія спорідненості до електрона, електронегативність елементів та їх зміна у групах і періодах. Кислотно – основний характер оксидів й гідроксидів в **s**, **p**, **d** і **f** – елементів. (Розділ 2)

Продовжуємо розглядати основні закономірності періодичного закону Д.І Менделєєва, зокрема – поведінку неметалів (А). На відміну від металів, на зовнішньому енергетичному рівні вони мають 4 -7 електронів і схильні приєднувати електрони. Наприклад: F $2s^2 2p^5$



Енергія спорідненості з електроном $E_{\text{сп}}$ характеризує здатність ізольованого атома приєднувати електрон:



Це та енергія, яка виділяється в результаті приєднання електрона до атома, що перебуває в нормальному стані.

За абсолютним значенням вона звичайно менша від енергії йонізації. Залежить $E_{\text{сп}}$ від тих самих факторів, що і енергія йонізації ($E_{\text{сп}} = f(z, r, n)$),

але найістотніше на її величину впливає електронна будова зовнішнього рівня: найбільші значення E спостерігаються у атомів, яким бракує до завершення рівня одного або двох електронів. Так, найстійкіші однозарядні атоми утворюють Флуор і Оксиген. Навпаки, в атомів із завершеним або наполовину заповненим підрівнями енергія спорідненості з електроном має від'ємне значення (табл.1)

Таблиця 1

Значення енергії спорідненості з електроном ($E_{\text{сп}}$) елементів 2 періоду

Елемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Зовнішній рівень	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
$E_{\text{сп}}, \text{eV}$	0,5	-0,6	0,2	1,2	-0,1	1,5	3,6	-0,6

Однозарядні аніони Берилію, Нітрогену і Неону нестійкі, для приєднання електронів до атомів цих елементів треба затратити енергію.

Слід відзначити, що приєднання другого і наступних електронів до атомів завжди потребує затрати енергії, оскільки ці електрони зазнають відштовхування негативно зарядженого йона. Тому одноатомні багатозарядні аніони (O^{2-}, N^{3-}) у вільному стані існувати не можуть.

В періоді $\rightarrow z \uparrow, r \downarrow, n \uparrow E >$.

Спорідненість до електрона атомів неметалів тим більша, чим ближче до інертного газу розміщений неметал. У періодах і групах $E_{\text{сп}}$ змінюється закономірно, відповідно до характеру електронних структур атомів. Найбільшою спорідненістю до електрона характеризуються атоми елементів головної підгрупи **VII групи**, причому, Йод, як відомо, має властивості як

$E_{\text{сп}}, \text{eV} \rightarrow$

F 3,60	неметалу, так і металу.
Cl 3,61	
Br 3,36	
I 3,06	

Щоб з'ясувати питання, буде від атома даного елемента легше відщеплюватись чи приєднуватись електрон, слід зіставити обидві його характеристики – енергію йонізації і спорідненість до електрона.

Для характеристики здатності атома утримувати електрони американський хімік Л. Полінг запропонував величину, яку він назвав **електронегативністю** (ЕН)

$$EN = \frac{1}{2} (I + E_{\text{сп}})$$

Мірою електронегативності атома є півсума енергії його йонізації та спорідненості до електрона.

ЕН Флуору прийнята такою, що дорівнює 4. З таблиці 2 видно, що неметали мають вищу ЕН, ніж метали. Чим активніший неметал, тим більша його електронегативність.

Отже, електронегативність атомів елементів збільшується в періодах зліва направо,

Таблиця 2

Відносна електронегативність атомів деяких елементів (за Л. Полінгом)

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,9	P 2,1	S 2,6	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Zn 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Fe 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	Fe 1,8	Rb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

тобто від металів до неметалів (із зростанням зарядів атомних ядер).

Максимальну ЕН виявляє Флуор, мінімальну – Францій. У головних підгрупах ЕН спадають згори донизу завдяки зростанню кількості енергетичних рівнів та радіусів атомів. Для металів ЕН менша від 2, для неметалів (крім Si)- більша від 2.

У побічних підгрупах спостерігається таке явище: перший з перехідних елементів має підвищене значення ЕН, далі воно зменшується, а потім, в міру зростання маси атома, знову підвищується. Причина цього явища, яка впливає на хімічні характеристики атомів, пов'язана із зміною радіусів атомів під час заповнення внутрішніх електронних шарів.

На попередній лекції під час сучасного формування періодичного закону Д.І Менделєєва, підкреслювалось, що : властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер атомів.

Характер змін складу і властивостей сполук ми проілюструємо на прикладі елементів 3 періоду (табл.3). Видно, що зліва направо металеві властивості послаблюються, а неметалеві – посилюються. В цьому ж напрямку основний характер оксидів і гідроксидів поступово змінюється на амфотерний, а потім – на кислотний.

Таблиця 3.

Електронна структура і властивості елементів 3 періода. Склад і кислотно – основний характер їхніх оксидів й гідроксидів

№ групи:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII							
Na	$(+11) \left[\begin{array}{c} 2 \\ 8 \end{array} \right] 1$ $3s^1$	Mg	$(+12) \left[\begin{array}{c} 2 \\ 8 \end{array} \right] 2$ $3s^2$	Al	$(+13) \left[\begin{array}{c} 2 \\ 8 \end{array} \right] 3$ $3s^2 3p^1$	Si	$(+14) \left[\begin{array}{c} 2 \\ 8 \end{array} \right] 4$ $3s^2 3p^2$	P	$(+15) \left[\begin{array}{c} 2 \\ 8 \end{array} \right] 5$ $3s^2 3p^3$	S	$(+16) \left[\begin{array}{c} 2 \\ 8 \end{array} \right] 6$ $3s^2 3p^4$	Cl	$(+17) \left[\begin{array}{c} 2 \\ 8 \end{array} \right] 7$ $3s^2 3p^5$	Ar	$(+18) \left[\begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 8 \end{array} \right]$ $3s^2 3p^6$

металеві властивості послаблюються, неметалічні – посилюються \rightarrow

Na_2^+O	$Mg^{2+}O$	$Al_2^{3+}O_3$	$Si^{4+}O_2$	$P_2^{5+}O_5$	$S^{6+}O_3$	$Cl_2^{7+}O_7$	—
Na^+OH	$Mg^{2+}(OH)_2$	$Al^{3+}(OH)_3$	$H_2Si^{4+}O_3$	$H_3P^{5+}O_4$	$H_2S^{6+}O_4$	$HCl^{7+}O_4$	—
основні		амфотерні	кислотні				

основні властивості зменшуються, кислотні – посилюються

$Si^{4-}H_4$	$P^{3-}H_3$	H_2S^{2-}	HCl^-
--------------	-------------	-------------	---------

p- елементи, починаючи з IV групи, крім(+) ступеня окиснення (CO), який співпадає з номером групи, проявляють і (-) негативний(CO) – його оцінюють кількістю електронів, що не вистачають до 8.

Узагальнюючи матеріал, зробимо висновки відповідно кислотно – основного характеру оксидів й гідроксидів s, p, d і f - елементів системи Д.І. Менделєєва.

Основні оксиди і гідроксиди утворюють s – елементи (наприклад Na_2O , NaOH , CaO), винятком H , He і Be .

d - елементи у самій низькій CO, наприклад CrO^{2+} , Mn^{2+}O , $\text{Cr}^{2+}(\text{OH})_2$,

f- елементи: Eu_2O_3 , $\text{Eu}(\text{OH})_3$.

Амфотерні оксиди й гідроксиди утворюють:

s – елементи Be и H (BeO , $\text{Be}(\text{OH})_2$, H_2O)

p – елементи III групи (наприклад Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$), за винятком B і Fe

p, d - елементи IV групи (за винятком C і Si).

d- елементи V,VI, і VII груп у проміжній ступені окиснення, а також Cu^{2+} , Au^{3+} і Zn^{2+} .

Кислотний характер притаманний оксидам і гідроксидам:

p, d - елементів V,VI, і VII груп у вищій CO(наприклад Mn_2O_7 , HMnO_4 ,

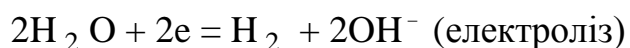
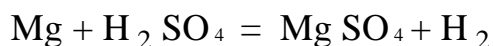
Cl_2O_7 , HClO_4 , SO_3 , H_2SO_4), а також сполукам B , C і Si (B_2O_3 , H_3BO_3 , H_2SiO_3 , SiO_2).

Лекція 4. Хімічний зв'язок і валентність елементів. Метод валентних зв'язків(Метод ВЗ). Механізм утворення молекули водню. Властивість ковалентного зв'язку – насиченість. (Розділ 1).

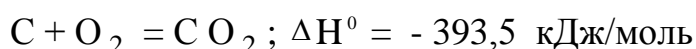
Тему «Хімічний зв'язок і геометрія молекул» ми будемо вивчати на протязі трьох лекцій.

Зокрема, сьогодні ми розглянемо одну із теорій хімічного зв'язку – метод валентних зв'язків (Метод ВЗ).

Причина утворення хімічного зв'язку - це виграш в енергії:



У цих та багатьох інших хімічних та електрохімічних реакціях утворюються молекули водню (з окремих атомів).



Сучасна наука розглядає утворення хімічного зв'язку як процес, внаслідок перебігу якого загальна енергія системи електронів і ядер атомів, що взаємодіють,

змінюється. Зменшення енергії обумовлене тим, що електрони одночасно притягуються до двох ядер.

Отже, **хімічний зв'язок – це наслідок взаємодії електронів і ядер атомів, що призводить до зменшення енергії системи.**

Поняття **валентності елементів** було запроваджене в хімії для пояснення складу речовин. Відповідно до сучасних уявлень **валентність визначається загальним числом валентних орбіталей (а не електронів) , які беруть участь в утворенні зв'язків.**

Відомо кілька типів хімічного зв'язку. Основними є ковалентний та йоний. Всі типи хімічних зв'язків мають електронну природу. Сполучення атомів різних елементів у молекулу зумовлене їх прагненням до утворення енергетично найстійкіших електронних систем – завершених зовнішніх електронних шарів.

Вивчення природи хімічного зв'язку найдоцільніше починати з розгляду механізму утворення найбільших універсального ковалентного зв'язку.

Метод валентних зв'язків (Метод ВЗ).

У 1927 німецькі вчені В.Гайтлер і Ф. Лондон провели квантово - механічний розрахунок для найпростішої молекули H_2 . Було встановлено, що під час зближення атомів, електрони яких мають однаково направлені спіни, збільшується сила їх відштовхування (рис.1 крива 1 а), а під час зближення атомів, електрони яких мають спіни, направлені в протилежні боки (антипаралельні), наростає сила притягання, але до певного моменту, доки наступить відштовхування ядер. Останнє різко зростає на малих відстанях.

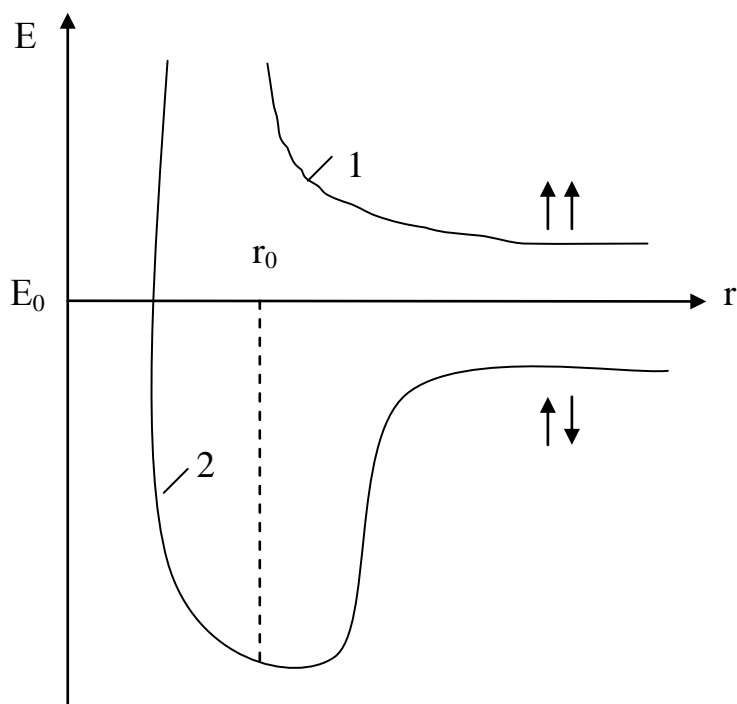
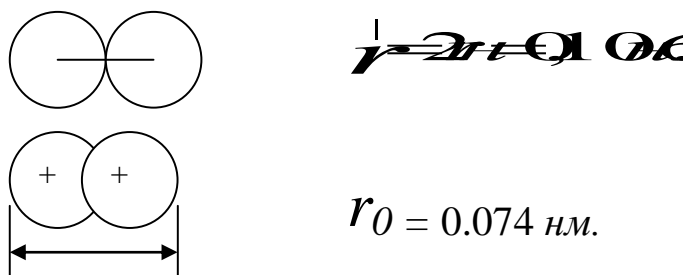


Рис. 1 Енергетична діаграма утворення молекул водню.

На енергетичній діаграмі (рис. 1) це зображено кривою 2, що проходить через мінімум . Мінімуму енергії такої системи відповідає мінімальна відстань між ядрами r_0 , яка в молекулі водню дорівнює 0, 074 нм. В той же час радіус атома водню $r_H = 0,053$ нм.



Тобто при утворенні молекули H_2 атомні орбіталі частково перекриваються, а між ядрами виникає область з підвищеною електронною густиною (заштрихована). Саме в цій області перебування обох електронів найбільш імовірне, що відповідає уявленню про виникнення спільної електронної пари. Стійкість молекули пов'язана з притяганням ядер до області з підвищеною електронною густиною та розмірами цієї області. Оскільки електронна пара рухається в полі ядер, **ковалентний зв'язок є двох електронним і двоцентровим.**

Сформулюємо умови утворення ковалентного зв'язку.

6. В утворенні зв'язку приймають участь не всі, а лише неспарені електрони атомів.
7. Ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно направленими спінами; спільна пара електронів належить обом атомам.
8. Міцність ковалентного зв'язку визначається мірою перекривання електронних хмар атомів, між якими виникає зв'язок: чим повніше перекриваються електронні хмари, тим міцніший зв'язок.
9. Умови антипаралельності спінів електронів відповідає збіг знаків хвильової функції (Ψ)

$$\Psi^2 = f(n, m, m^s).$$

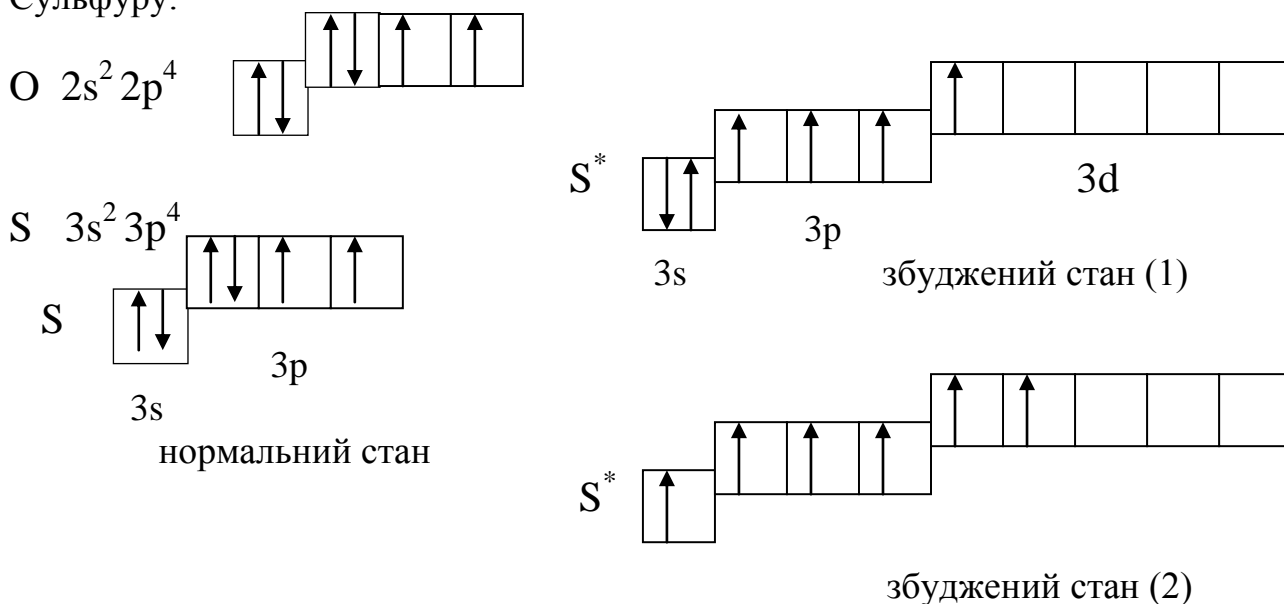
У свій час ми розглянули фізичний зміст квантових чисел, які є параметрами хвильової функції. Ψ змінює свій знак при переході через вузол. У s – електрона вузла немає, Ψ - позитивна. У p – електрона



знаки Ψ різні, аналогічно у d – і f – електронів.

Основні властивості ковалентного зв'язку: здатність до насичення, полярність.

Розглянемо насиченість ковалентного зв'язку на прикладі Оксигену і Сульфуру:



Видно, що атом Оксигену в збуджений стан не переходить, оскільки на другому енергетичному рівні немає вакантних орбіталей.

У атома Сульфуру, на відміну від атома Оксигену, є вакантний d – підрівень. Внаслідок переходів електронів в межах третього енергетичного рівня у Сульфуру можливі два збуджених стани, які відповідають переходу на 3d-підрівень спочатку одного 3p – електрона, а потім 3s – електрона. Кількість неспарених електронів зростає спочатку до чотирьох, а потім – до шести, що відповідає чотиривалентному (SO_2 , SCl_4 , K_2SO_3) та шестивалентному (SO_3 , SF_6 , K_2SO_4) станам атома Сульфуру.

Отже, повторюємо, насиченість визначається числом неспарених електронів та вакантних орбіталей, які беруть участь в утворенні зв'язків.

Лекція 4. Властивості ковалентного зв'язку – напрямленість, полярність. σ і π – зв'язки у ковалентних сполуках. Геометрія молекул типа АВ, A_2B , A_3B . Явище гібридизації (sp , sp^2 , sp^3). Сучасні фізично – хімічні методи визначення будови молекул. (Розділ 2).

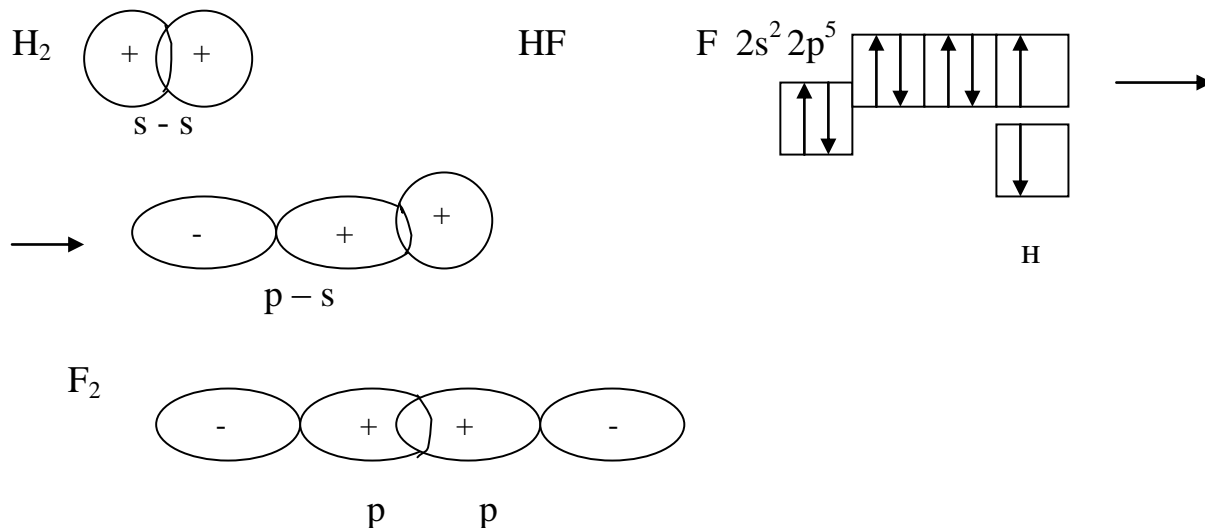
Продовжуємо вивчати основні властивості ковалентного зв'язку. Зокрема, розглянемо напрямленість і полярність.

Напрямленість визначається напрямком, в якому відбувається максимальне перекривання орбіталей. У зв'язку з цим розрізняють

σ , π і δ - зв'язки .

Для σ - зв'язку характерні: одна область перекривання, а максимальна електронна густина розміщена на лінії, що з'єднує центри (ядра) взаємодіючих атомів. σ - зв'язок здійснюється **однією** спільною електронною парою.

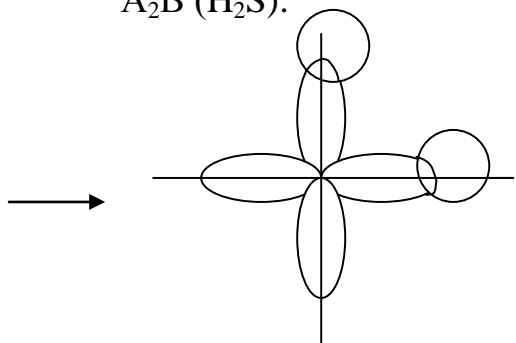
σ - зв'язки виникають внаслідок перекривання двох s – орбіталей (молекула H_2), s – і p – орбіталей (молекули Hf, H_2S та інші):



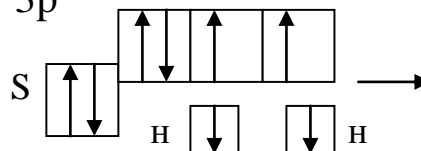
а також p – p – орбіталей (молекули F_2 , Cl_2). Зробимо висновок щодо геометрії молекул: двохатомні молекули A_2 або AB мають лінійну форму.

Тепер переходимо до розгляду геометрії більш склад ковалентних сполук.

A_2B (H_2S):



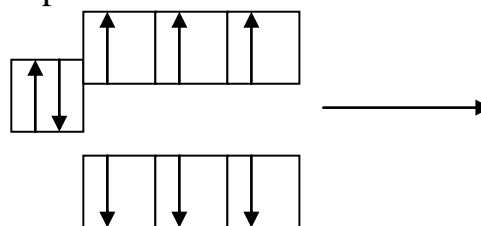
S $3s^2 3p^4$



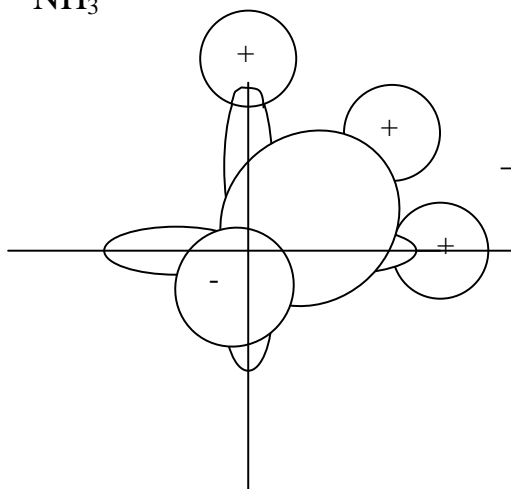
Трьохатомні молекул типа A_2B мають кутову форму:

A_3B (NH_3):

N $2s^2 2p^3$

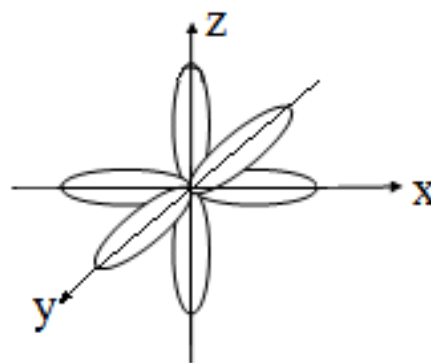
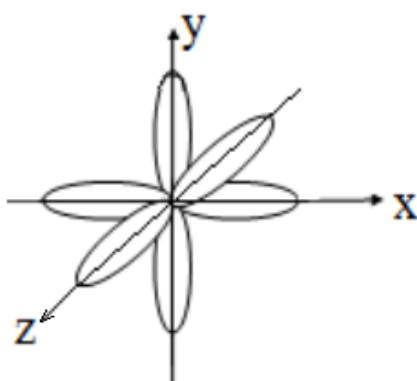
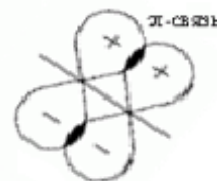
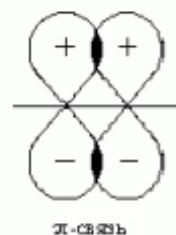
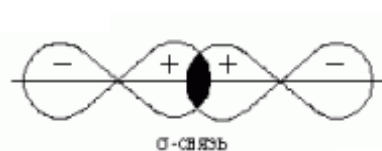
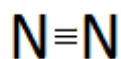
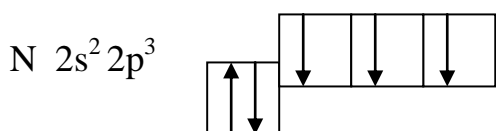
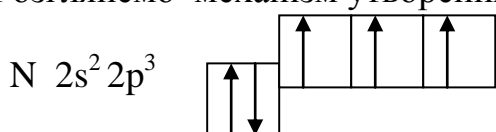


→ NH₃



– будова молекули аміаку - пірамідальна

Розглянемо механізм утворення хімічних зв'язків у молекулі азоту N₂

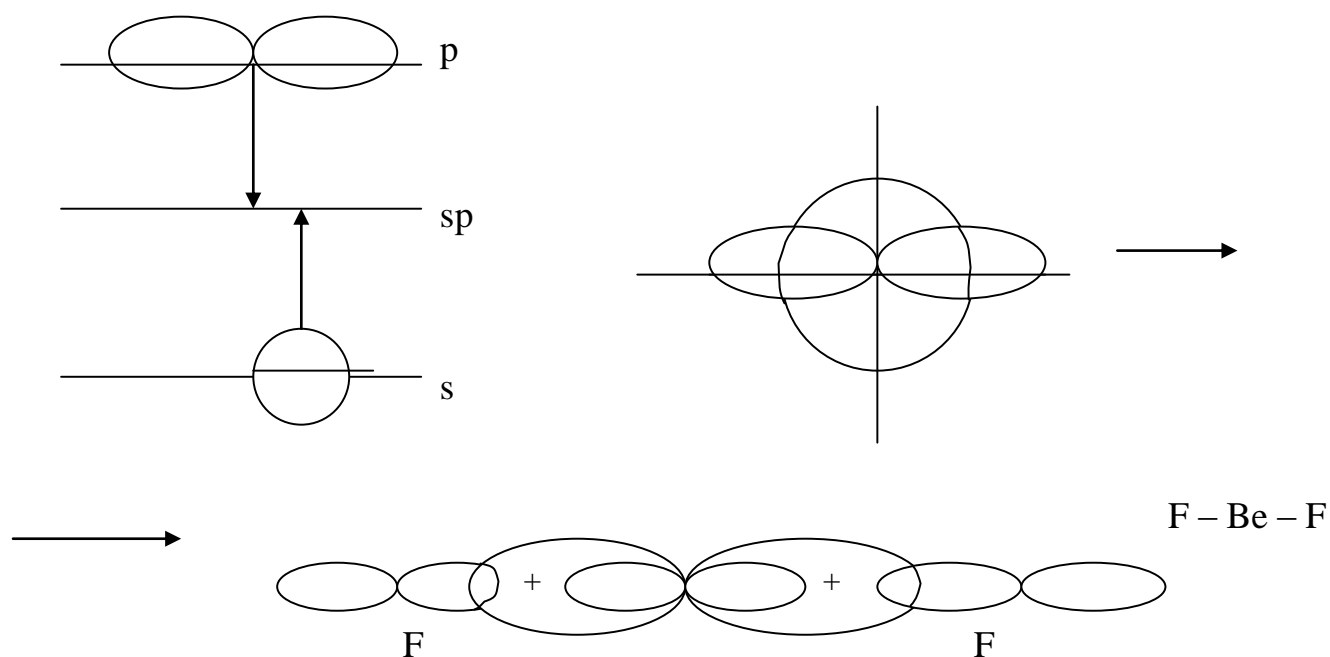
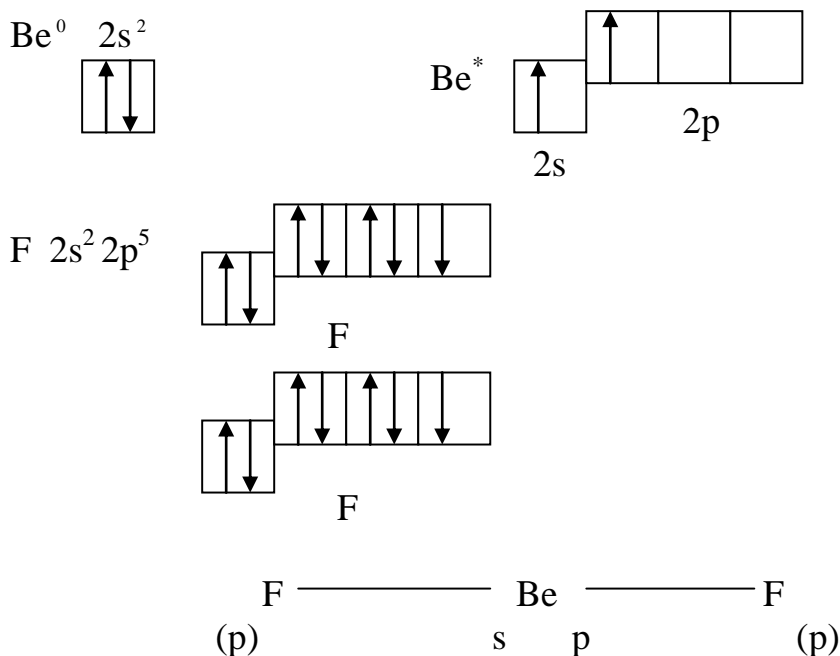


Звертаю Вашу увагу на наступне, якщо в утворенні хімічного зв'язку між двома атомами приймає участь більше, ніж одна пара електронів, то зв'язок називається **кратним**. В цьому випадку тільки один із зв'язків є σ - зв'язком. Усі інші утворюються в результаті перекривання орбіталей вздовж ліній, перпендикулярних до лінії, що зв'язує центри взаємодіючих атомів. Вони можуть утворюватися як p - , так d - електронами. Такі зв'язки називають π - зв'язками. При цьому виникають дві області перекривання АО, розташовані по різні боки від лінії зв'язку.

Так, у молекулі азоту здійснюється потрійний зв'язок ($N \equiv N$). Усі зв'язки утворюються одноелектронними р – орбіталами Нітрогену, але способи перекривання різні: один з них є σ - зв'язком, два інші - π - зв'язками.

З напрямленістю ковалентного зв'язку тісно пов'язане явище **гібридизації**.

Розглянемо докладніше будову молекули BeF_2



У методі ВЗ було розроблено квантово – механічне уявлення щодо **перетворення початково неравноцінних за енергією та формою орбіталей в однакові, рівноцінні під час утворення хімічних зв'язків**.

Сам процес такого перетворення називається **гібридизацією**, а орбіталі, що виникають, гібридними. Квантово – механічні розрахунки показали, що гібридна орбіталь, утворена з s – і p – орбіталей (sp – орбіталь); є просторово

несиметричного, вона витягнута вбік від ядра центрального атома до партнера по хімічному зв'язку:



Внаслідок цього збільшується зона перекривання орбіталей і утворюються міцніші зв'язки. Саме це компенсує енергетичні затрати системи на гібридизацію. Якщо виграв в енергії відсутній, гібридизація не відбувається.

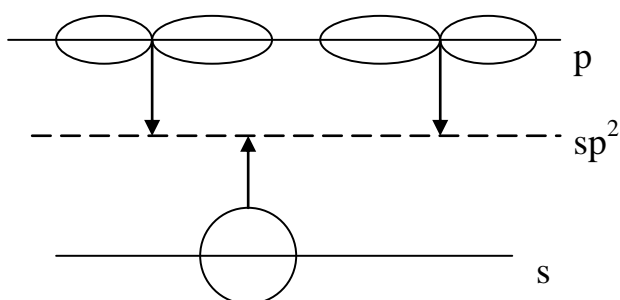
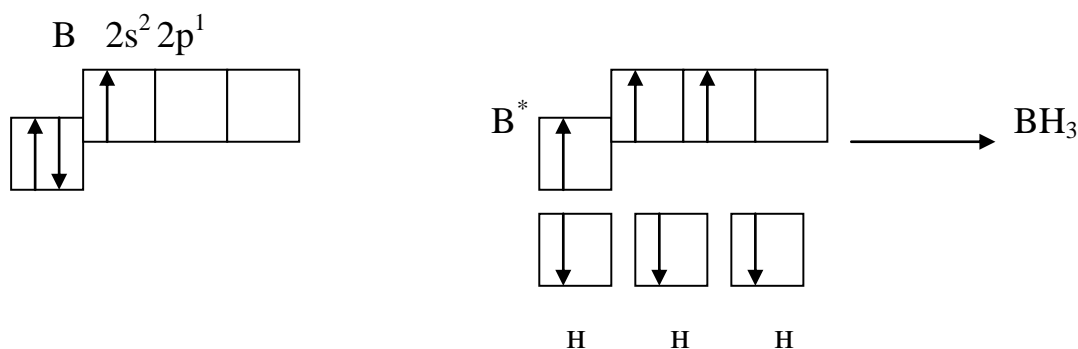
Розглядаючи процес гібридизації, слід пам'ятати, що:

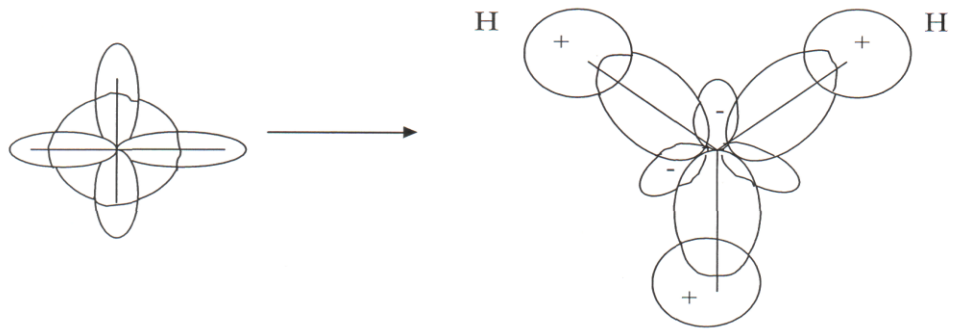
- число утворених гібридних орбіталей дорівнює числу вихідних АО (атомних орбіталей);
- гібридні орбіталі розташовуються одна відносно одної під максимально можливими кутами так, щоб енергія відштовхування була мінімальною.

Так, у молекулі BeF_2 центральний атом Берилію двовалентний, тобто перебуває у збудженому стані.

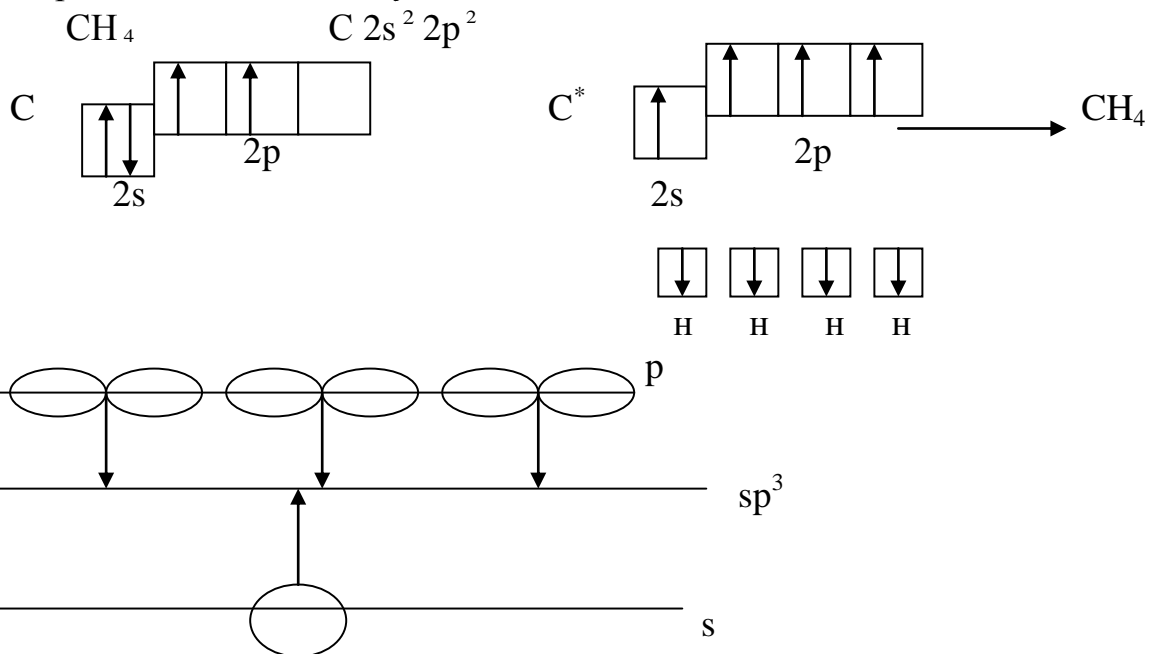
$\text{Be}^* 2s^1 2p^1$ і утворює два зв'язки. Оскільки в хімічному зв'язку беруть участь одна s – і одна p – орбіталь, можна припустити **sp – гібридизацію** валентних орбіталей центрального атома. Утворені sp – гібридні орбіталі Берилію перекриваються з p – орбіталями Флуору. Внаслідок цього молекула BeF_2 є **лінійною** (валентний кут 180°), а обидва зв'язки мають однакову довжину та енергію.

Розглянемо інші види гібридизації в молекулах BH_3 і CH_4

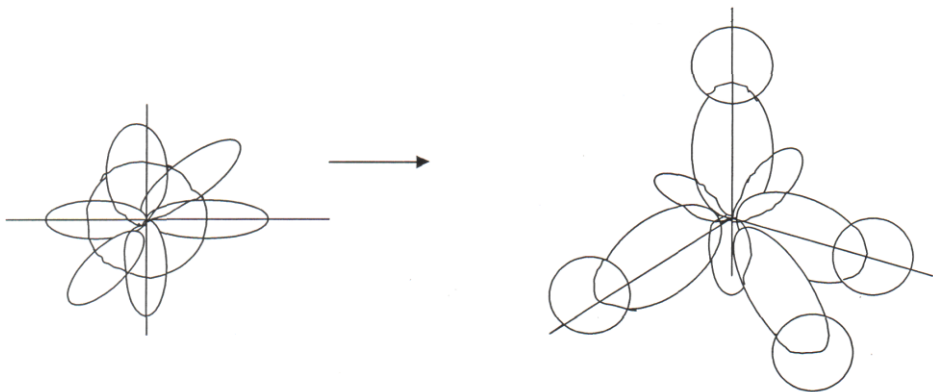




В молекулі NH_3 реалізуються sp^2 - гібридизація орбіталей центрального атома. Тому молекула NH_3 має площинну будову з трьома рівноцінними зв'язками $\text{N} - \text{H}$, розташованими під кутом 120° один до одного.



У молекулі метану CH_4 атом Карбону – чотиривалентний. Одна s – і три p – орбіта лі, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, зазнають sp^3 - гібридизації.



Чотири гібридні орбіталі Карбону перекриваються з s – орбіталями чотирьох атомів Гідрогену, утворюючи **тетраедричну молекулу** з валентними кутами між лініями зв'язку $109^{\circ}28'$.

Серед сучасних фізико – хімічних методів визначення будови молекул слід відзначити: УФ, ІЧ – спектроскопію, метод дипольних моментів, ЕПР і ЯМР – спектрометрію. Докладніше це питання ми розглянемо у прикладній частині курсу, а також в оглядовій лекції.

Лекція 4. Полярність ковалентних сполук. Дипольний момент. Донорно – акцепторний, йонний, водневий зв'язок та їх вплив на фізико – хімічні властивості речовин. Метод МО. (Розділ 3).

Розглянемо третю властивість ковалентного зв'язку – його полярність. Полярність оцінюється зміщенням спільних електронних пар у бік атома елемента з більшого електронегативністю (ЕН). З цієї причини розрізняють неполярний і полярний ковалентний зв'язок.

Типовий ковалентний зв'язок виникає між атомами одного елемента, наприклад, у молекулах водню, кисню, азоту, хлору тощо.

Спільна пара електронів, за допомогою якої здійснюється ковалентний зв'язок, розміщується у просторі симетрично відносно ядер обох атомів.

Такий ковалентний зв'язок називається **неполярним**.

Полярний зв'язок – це такий ковалентний зв'язок, що характеризується зміщенням спільної пари електронів у бік одного із сполучених цим зв'язком атомів.

Так, під час сполучення атома Гідрогену з атомом Хлору зв'язуюча їх електронна пара зміщується в бік атома Хлору, що зумовлює виникнення на ньому частково негативного заряду, який дорівнює 0,17 заряду електрона, а на атомі Гідрогену – часткового позитивного заряду такої самої величини. Молекула $\text{H}^{+0,17} \text{Cl}^{-0,17}$ є полярною молекулою. Її можна розглядати як систему двох однакових за абсолютного величиною, але протилежних за знаком зарядів, що перебувають на певній відстані один від одного. Такі системи називаються **електричними диполями**.

Полярність молекули кількісно оцінюють величиною дипольного моменту μ , що є добутком абсолютного значення зарядів у молекулі

$$\mu = q\ell$$

де q – заряд електрона, ℓ – відстань між центрами зарядів, або довжина диполя.

Довжина диполя – величина порядку розміру молекули (10^{-10} м), заряд електрона становить $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Дипольні моменти вимірюють у Д(дебаях; $1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл м)

Дипольні моменти неполярних молекул (O_2 , N_2 , H_2 тощо) дорівнюють нулю. μ полярних молекул > 0 , але менше за 4 Д. Дипольні моменти молекул з йонним зв'язком перебувають у межах 4 – 11 Д.

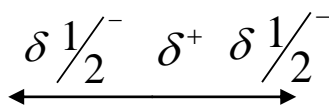
Дипольний момент прийнято вважати напрямленим від позитивно зарядженого кінця диполя до негативно зарядженого. Сумарний дипольний момент молекул дорівнює векторній сумі дипольних моментів окремих зв'язків:

	HF	HCl	HBr	HI
μ , Д	1,82	1,08	0,79	0,38

$E_{H-N} = 2.1$;

F > Cl > Br > I
 E_H : 4,0 3,0 2,8 2,5

CO_2, H_2O (A_2B)



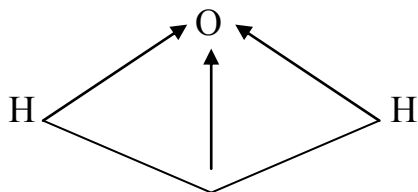
$q = 0 \quad \mu = 0$

$E_{H_0} = 3,5$

$E_{H_c} = 2,5$

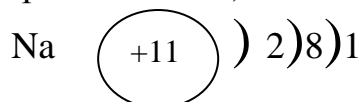
$\mu_{CO_2} = 0$

$\mu_{H_2O} = 1.84 \text{ Д}$

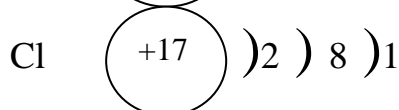


Переходимо до розгляду інших видів хімічного зв'язку – йонний, донорно – акцепторний, водневий.

Йонний зв'язок має електростатичний характер. Механізм його утворення (на прикладі NaCl):



$Na^0 - e = Na^+$ (катіон)



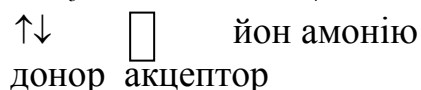
$Cl + e = Cl^-$ (аніон)

Тобто атом Натрію віддає електрон, а атом Хлору його приймає; потім спостерігається притяжіння протилежно заряджених йонів.

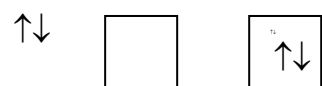
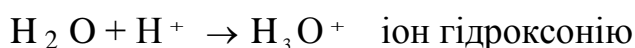
Йонний зв'язок відрізняється від ковалентного не тільки механізмом утворення, а й властивостями; він **ненасичуваний і ненапрявлений**. Ненапрявленість йонного зв'язку зумовлена тим, що електричне поле сферичного йона діє в усіх напрямках однаково. Після утворення йонної пари

Na⁺ Cl⁻ електричне поле йоннів не компенсується повністю, можливе подальше притягання аніонів до катіона і катіонів до аніона. В результаті цього кожний з них оточує себе іонами протилежного знаку, тобто йонний зв'язок ненасичуваний. У твердому стані в речовинах з йонним зв'язком молекули не існують, утворюється іонна кристалічна решітка.

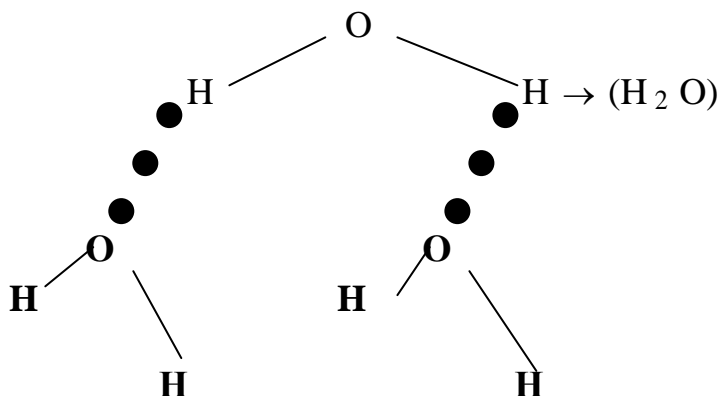
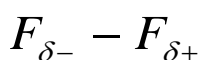
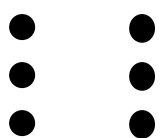
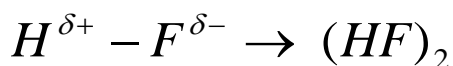
Донорно – акцепторний зв'язок:



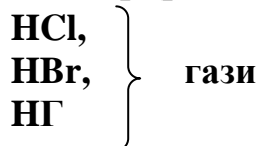
Зазначимо, що утворення двохелектронних двоцентрових зв'язків можливе також внаслідок перекривання двохелектронної орбіталі одного атома з вільною (валентною) орбіталлю іншого атома. Такий механізм виникнення ковалентного зв'язку називається **донорно – акцепторним**. Атом з неподіленою електронною парою називається **донором** електронів, атом, який надає вільну орбіталь, - їх **акцептором**.



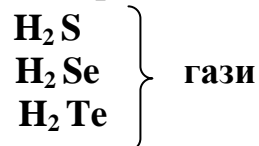
Водневий зв'язок



(HF)₂ - димер (рідина),

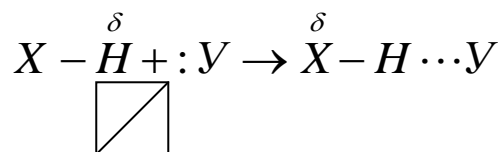


(H₂O)_n – рідина,



У (HF)₂ і (H₂O)_n крім полярного ковалентного зв'язку між молекулами виникає додатковий вид взаємодії – водневий зв'язок (H – зв'язок), що зумовлено особливими властивостями атома Гідрогену. У атома Н – лише один електрон і внутрішні енергетичні рівні відсутні. Коли спільна електронна пара в значній мірі зміщується до сильно електронегативного атома X, у атома Н частково

оголюється ядро. Оскільки розміри ядра значно менші від розмірів атома, електростатичне поле, що виникає біля ядра, має дуже високу напруженість і атом Н енергійно притягається до інших атомів (Y), що мають негативний заряд:



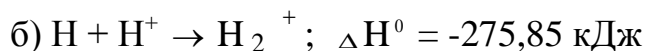
Енергія Н – зв'язку на порядок менша від енергії ковалентного зв'язку, але вища від енергії інших видів міжмолекулярної взаємодії. В результаті утворюються молекулярні асоціати типу $(\text{HF})_2$ і $(\text{H}_2\text{O})_n$, тощо, а температури кипіння і плавлення таких речовин аномально зростають.

Переходимо до розгляду ще однієї сучасної теорії хімічного зв'язку – методу молекулярних орбіталей.

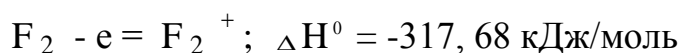
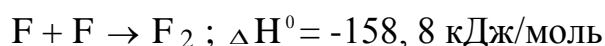
(Метод МО)

Спочатку вкажимо переваги і перелічимо основні недоліки методу ВЗ. Метод ВЗ є зручним і наглядним для пояснення природи ковалентного зв'язку та просторової будови багатьох молекул. Але цей метод не завжди може пояснити деякі фізичні й хімічні властивості речовин: магнітні, забарвлення тощо.

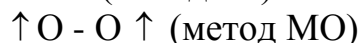
1. Метод ВЗ не вказує причину утворення стабільних часток за одноелектронним механізмом (б):



2. Не зрозуміло, чому відрив електрона від молекули призводить до її стабілізації:



3. Метод ВЗ не може пояснити причину парамагнетизму кисню:



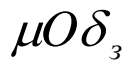
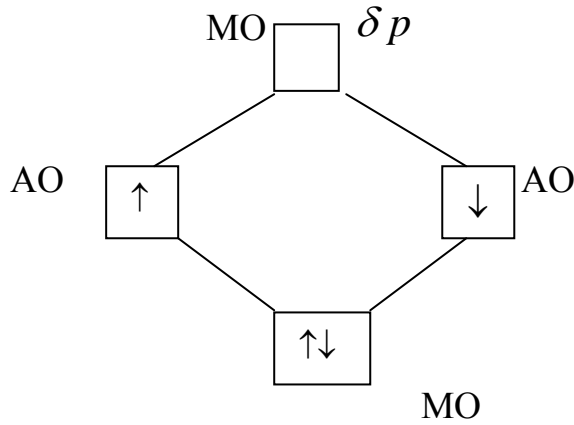
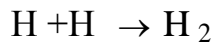
Усі ці суперечності легко пояснюються за допомогою іншого підходу до інтерпретації механізму утворення ковалентного зв'язку – методу МО.

Основи методу МО.

1. Будову молекули описують МО аналогічно як будову атома описують АО, тобто $\text{MO} = \text{ЛКАО}$,

молекулярна орбіталь як лінійна комбінація атомних орбіталей.

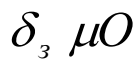
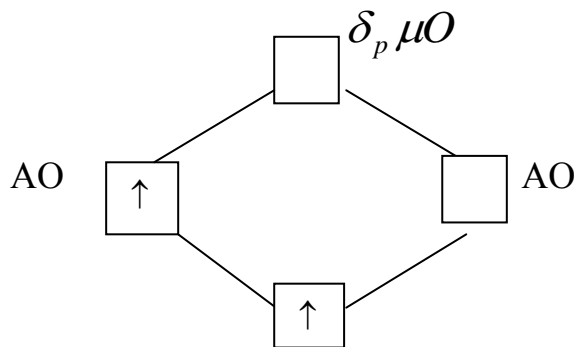
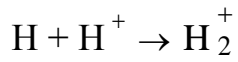
2. Під час заповнення МО реалізуються тіж самі принципи (Паулі) і правила (Гунда, Клечковского), що і АО.



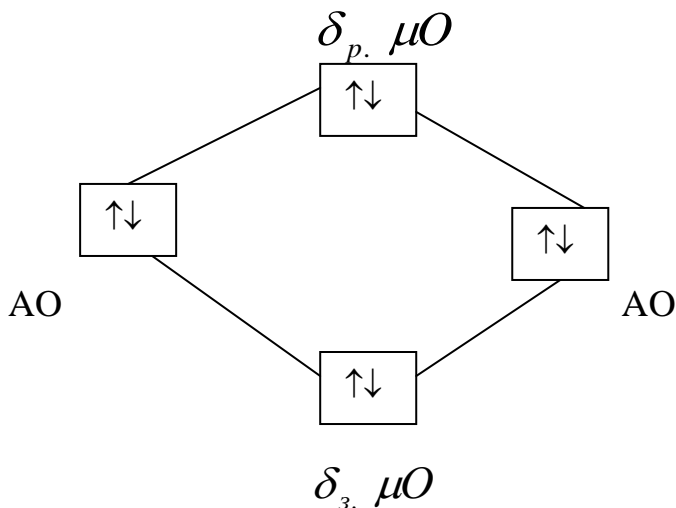
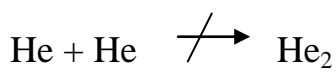
$$K3 = \frac{n_z - n_p}{2};$$

(кратність зв'язку), де n_z - число е на зв'язучих орбіталях, n_p - число е на розслаблюючих орбіталях.

$$K3_{\text{H}_2} = \frac{2-0}{2} = 1$$



$$K3 = \frac{1-0}{2} = 1/2$$



$$K3 = \frac{2-2}{2} = 0$$

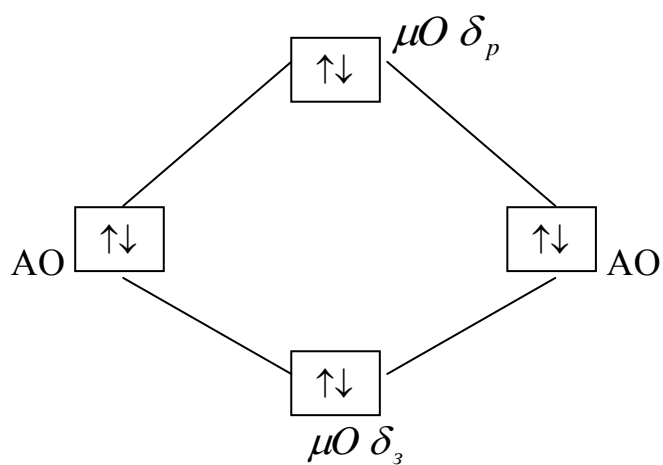
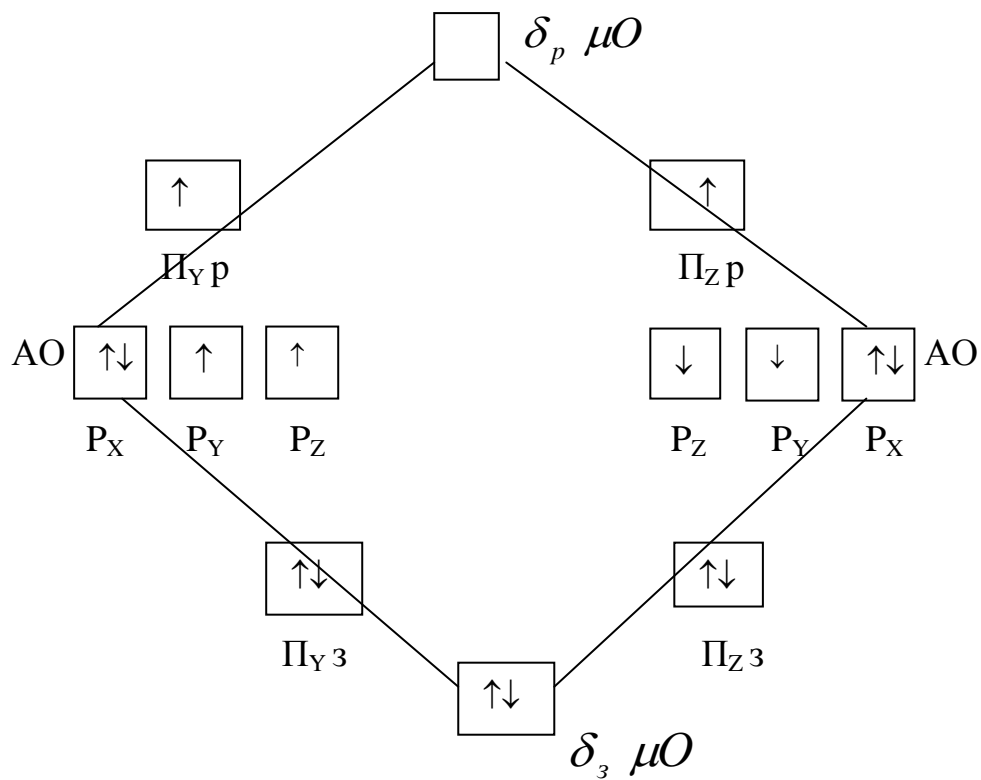


Рис.1 Молекулярна діаграма молекули O_2

Лекція 5. Закономірності перебігу хімічних реакцій. Елементи хімічної термодинаміки. Внутрішня енергія та ентальпія систем. Перший закон термодинаміки. Термохімічні закони. (Розділ 1).

Наступний закон вивчення теоретичних основ хімії – це закономірності перебігу хімічних реакцій. Він включає енергетику і кінетику хімічних процесів.

Зокрема, сьогодні на лекції ми розглянемо де які поняття хімічної термодинаміки та термохімічні закони.

Загальна термодинаміка, як відомо, вивчає перетворення енергії з однієї форми у іншу, а також переходи енергії від одних об'єктів до інших. Цю дисципліну ви будете вивчати на другому курсі.

Хімічна термодинаміка є частиною загальної термодинаміки, і головними її задачами є вивчення енергетичних ефектів, що супроводжують хімічні реакції, а також напрямку і можливості самодовільного перебігу процесів.

При цьому доцільно розглядати лише початковий і кінцевий стан речовин, не вивчаючи шляху, по якому проходить процес.

Розглянемо *деякі поняття хімічної термодинаміки*. Перш за все з оточуючого середовища для зручності виділяють об'єкт дослідження – систему.

Системою називають умовно виділенні з оточуючого середовища окреме тіло чи групу тіл, які взаємодіють між собою.

Системи бувають: **ізольовані, закриті й відкриті.**

Стан системи характеризується функціями стану, до яких належать температура, тиск, об'єм та інші.

Речовини, що входять до складу системи, але можуть бути з неї виділені й існувати поза системою, називають – **компонентами**.

1. Теплові ефекти хімічних реакцій. Внутрішня енергія та ентальпія систем.

Хімічні реакції відбуваються з виділенням або поглинанням енергії. Енергетичні ефекти реакцій проявляються у різних формах: тепловій, механічній, електричній, світловій.

Так, під час згорання речовин енергія виділяється у вигляді теплоти та світла, наприклад, реакція згорання природного газу (метану). Навпаки, реакція метану з водяною парою з утворенням оксиду вуглецю () на водню проходить з поглинанням теплоти. Реакції фотосинтезу в рослинах перебігають з поглинанням квантів світла, тобто світової енергії. Робота акумулятора є прикладом виділення електричної енергії внаслідок перебігу реакцій, а процеси електролізу – навпаки, використання електричної енергії для перебігу реакцій. Енергія хімічної реакції згорання бензину в автомобільному двигуні перетворюється на механічну роботу та теплоту.

Для кількісного співставлення енергетичних ефектів реакцій їх зводять до одного виду енергії – **теплової** на підставі еквівалентності її форм відповідно до закону збереження енергії. Визначена величина є **тепловим ефектом реакції**. В

міжнародній системі одиниць (СІ) за одиницю енергії прийнято **Джоуль** (Дж) або кратну їй одиницю кілоДжоуль (кДж).

Розглянемо **причини виникнення теплових ефектів у хімічних реакціях**.

Відомо, що хімічні перетворення – це руйнування хімічних зв'язків між атомами у вихідних речовинах, перегрупування атомів і утворення нових зв'язків у продуктах реакції. Оскільки енергії зв'язків у продуктах реакції неоднакові, різниця їх виділяється або поглинається у вигляді теплового ефекту реакції. Слід зазначити, що на тепловий ефект реакції впливає також зміна енергії міжмолекулярної взаємодії, тобто зміна агрегатного стану речовин, та деякі інші фактори.

Енергія хімічних зв'язків і міжмолекулярної взаємодії є складовими частинами **внутрішньої енергії системи (U)**.

Внутрішня енергія системи (U)- це термодинамічна функція, яка включає всі види енергії складових (енергію руху молекул, коливань атомів, руху всіх електронів, в тому числі електронів хімічного зв'язку, внутрішньоядерну енергію та ін.), крім кінетичної і потенціальної енергії системи як єдиного цілого.

Абсолютна величина внутрішньої енергії системи невідома, можна визначити лише її зміну, тобто різницю між кінцевим і початковим станами системи, які далі ми будимо позначати, відповідно, індексами «2» і «1»

$$U=U_2 -U_1 \quad (1)$$

Відповідно до закону збереження енергії, який ще називають **першим законом термодинаміки**, значення внутрішньої енергії U залишається сталим, якщо не відбувається тепловий обмін системи з оточуючим середовищем ($U=0$). Згідно з цим же законом, коли до системи підвести певну кількість теплоти Q, вона буде витрачатись на зміну внутрішньої енергії та роботи зовнішніх її сил (A):

$$Q= U+A \quad (2)$$

Рівняння (2) –це математичний вираз першого закону термодинаміки.

$$A=P V \quad (3)$$

Де A-робота, P-тиск, V-зміна об'єму системи.

Введемо нову **термодинамічну функцію (H), яку називають ентальпією або тепловмістом системи** і яка дорівнює сумі внутрішньої енергії та добутку PV:

$$H=U+PV \quad (4)$$

Таким чином, тепловий ефект реакції, вимірюваний за умови сталих тиску і температури, відповідає зміні ентальпії системи:

$$Q_p=H_2-H_1= \Delta H \quad (5)$$

В **екзотермічних процесах** при сталому об'ємі система виділяє теплоту за рахунок того, що її внутрішня енергія зменшується:

$$U_2<U_1; \quad \Delta U<0 \quad (6)$$

Аналогічно для процесів, які відбуваються при сталому тиску:

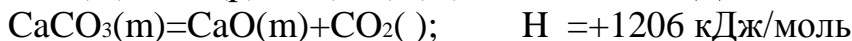
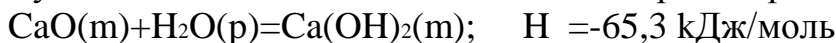
$$H_2<H_1; \quad \Delta H<0 \quad (7)$$

Навпаки, в **ендотермічних процесах** система вбирає теплоту, запас енергії її зростає і тому :

$$U_2 > U_1; \quad \Delta U > 0$$

$$H_2 > H_1; \quad H > 0 \quad (8)$$

Тобто **ентальпія** – це властивість речовини, що є мірою енергії, накопиченої речовиною при її утворенні. При екзотермічних процесах, коли тепло виділяється, H має від'ємне значення, а при ендотермічних (тепло поглинається) H додатне з урахуванням вищевказаного наведемо конкретні приклади



Стандартні умови (ст.у.) для визначення H : температура $T=298,15 \text{ К}$; тиск $101,325 \text{ кПа}$ (1 атм), концентрація речовини в розчині 1 моль/л; **H (кДж/моль)**.

В термохімічних рівняннях, крім H , вказують агрегатні стани речовин. Коли ж вони відомі, індекс «газ»(г) «рідина»(р), «твердий»(т) випускають.

Закони термохімії

Перший закон термохімії (сформулювали А.Л.Лавуазьє та П.С.Лаплас):

Зміна ентальпії розкладу даної сполуки чисельно дорівнює зміні ентальпії її утворення, але з протилежним знаком.

$H_{\text{утворення}} \text{Ca}(\text{OH})_2$ дорівнює $-65,3 \text{ кДж/моль}$, а H його розкладу $+65,3 \text{ кДж/моль}$.

Нагадаємо, що теплотою утворення сполуки називають кількість теплоти, що виділяється або поглинається при утворенні одного моля хімічної сполуки з простих речовин при стандартних умовах. Вимірюється в кДж/моль.

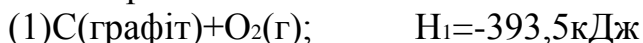
Згідно з наведеним визначенням **H утворення простої речовини за стандартних умов дорівнює нулю.**

Другий закон термохімії був відкритий російським хіміком Г.Г.Гессом в 1840 р.

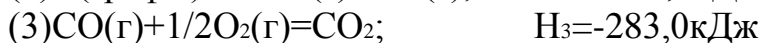
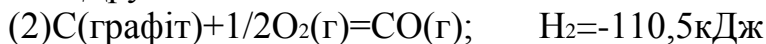
Тепловий ефект (зміна H) хімічної реакції залежить від природи і стану реагуючих речовин та продуктів реакції, але не залежить від шляху (проміжних стадій), яким перебігає процес.

Закон Гесса відображає закон збереження енергії для хімічних реакцій. Суть його можна продемонструвати на прикладі реакції вуглецю з киснем, для якої можна записати два різних шляхи перебігу

Перший шлях:



Другий шлях:



Якщо скласти теплові ефекти, що відповідають стадіям другого шляху, одержимо такий самий тепловий ефект спостерігається в рівняння(1):

$$H_1 = H_2 + H_3$$

Якщо ж скласти самі рівняння (2) і (3), Що відповідають стадіям реакції, одержуємо сумарну реакцію утворення CO_2 .

Зазначимо, що реакція (1) використовується в топках котельних установок (замість графіта, безумовно, використовують вугілля) процес (2)

використовується в газогенераторних автомобілях (паливо згорає в генераторі до CO), а реакція (3)CO далі перетворюється у CO₂ –в циліндрах двигуна.

Лекція 5. Закони термодімії(продовження). Оцінка теплотворної здатності нафтових й синтетичних палив. Ентропія і природа речовин. Енергія Гіббса та її зміни в хімічних реакціях. Напрявленість процесів. (Розділ 2).

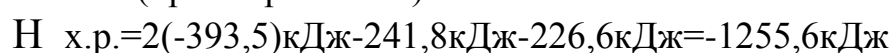
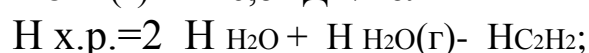
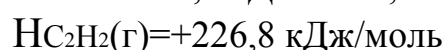
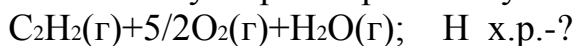
Продовжуємо вивчати основні термодімічні закони. Зокрема, ознайомимось з наслідками **закону Гіббса:**

1. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплових ефектів проміжних стадій;

2. Термодімічні рівняння можна додавати (віднімати) одне до одного разом з їх тепловими ефектами, як алгебраїчні рівняння.

Для ілюстрації третього наслідка розглянемо наступний приклад.

Розрахуємо теплоту згорання ацетилену C₂H₂(г), користуючись довідковими величинами Н утворення речовин у стандартних умовах:



Тобто процес високо екзотермічний і використовується під час проведення свар очних робіт.



Розглянутий приклад ілюструє важливий **наслідок закону Гесса** а саме:

3. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплоти утворення продуктів реакції і сумою теплоти утворення вихідних речовин з врахуванням числа молей речовин, які беруть участь у реакції і утворюються згідно з її рівнянням (або коротко з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів).

Закон Гесса та його наслідки використовують для обчислення, теплових ефектів реакцій, в тому числі й таких, коли не можна експериментально виміряти Н.

Для Вас, як майбутніх фахівців, - автомобілістів, корисні такі прилади (докладніше ми їх розглянемо під час лабораторного практикуму).

Теплота згорання 1кг.октану-одного з компонентів автомобільного бензину – складає 48083,77 кДж/кг, а метану-лише 19956,25 кДж/кг. Тобто теплотворна здатність нафтового палива суттєва перевершує таку у синтетичного.

Переходимо до визначення **напрявленості процесів** .

В хімічних реакціях діють два протилежних фактори. Енергетичний (ентальпійний) фактор спрямовує процеси в бік найменшої енергії системи (ржавіння Феруму в воді та інші)

Мірою напорядкованості системи є термодинамічна функція-ентропія. Її позначають латинською буквою S і вимірюють у Дж/моль. Чим більшою є невпорядкованість (хаотичність) системи, тим більшим є значення ентропії.

В ізольованих системах самочинно відбувається тільки процеси, що призводять до збільшення ентропії ($S > 0$). Це положення є одним з формулювань другого закону термодинаміки.

Проаналізуємо певні закономірності в значеннях ентропії деяких речовин:

А) перш за все ці значення залежать від агрегатного стану сполук. Так, для газоподібної, рідкої та кристалічної води значення S становлять відповідно 189,70 та 39 Дж/моль*К.

Б) ентропія речовини у аморфному стані завжди більша, ніж у кристалічному.

	SiO ₂ (скло)	SiO ₂ (-кварц)
S, Дж/моль*К	46,90	41,85

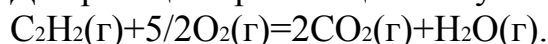
В) сполука в розчині має більшу ентропію, ніж в кристалі:

	ZnCl ₂ (к)	ZnCl ₂ (розчин)
S, Дж/моль*К	111,49	158,57

Г) в підгрупі періодичної системи зростає ентропія як індивідуальних елементів, так і їхніх сполук (див. таблицю лекційну)

Зміна ентропії під час перебігу хімічних реакцій (**ентропія реакції**) дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів реакції вихідних речовин з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Для реакції горіння ацетилену



$$S_{\text{х.р.}} = 2S_{\text{CO}_2} + S_{\text{H}_2\text{O}(\text{r})} - S_{\text{C}_2\text{H}_2} - 5/2S_{\text{O}_2}$$

Ентальпійний коефіцієнт та ентропійні фактори діють незалежно один від одного і можуть спрямовувати процеси у взаємо протилежних напрямках. Тому для визначення дійсного напрямку перебігу процесів необхідно ввести, ще одну термодинамічну функцію, яка включає в себе обидва згаданих фактори. Цю функцію називають **ізобарно-ізотермічним потенціалом або вільною енергією Гіббса** (за ім'ям американського вченого Д.У.Гіббса, який вперше запропонував її використовувати). Її позначають літерою У (першою літерою прізвища цього вченого).

За своїм фізичним змістом – **ізобарно – ізотермічний потенціал – це здатність системи виконувати корисну роботу.**

Зміна вільної енергії в процесах, що проходять за сталою тиску і температури, визначається виразом, який прийнято називати **рівнянням Гіббса.**

$$U = H - T S$$

У самочинних процесах здатність системи виконувати корисну роботу завжди зменшується, тому **критерієм можливості самочинного перебігу процесу за сталих тиску і температури є зменшення вільної енергії Гіббса,** тобто $U < 0$

Якщо $U > 0$, це означає, що процес в даному напрямку самочинно проходить не може і для його перебігу над системою треба виконати роботу ззовні проте зворотний йому процес може проходити самочинно.

Коли ж $U = 0$, система знаходиться в стані рівноваги.

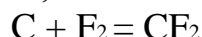
Зміна вільної енергії Гіббса в хімічних реакціях розраховується так (на нашому прикладі горіння ацетилену):

$$U_{x.p.} = 2 U_{CO_2} + U_{H_2O(g)} - U_{H_2O(l)} - U_{C_2H_2(kДж)},$$

Бо $U_{O_2} = 0$ (простота речовини)

Розглянемо конкретні приклади

ЗАДАЧА 1. користуючись довідковими величинами U сполук Карбону є галогенами встановіть, чи можливе їх одержання за стандартних умов:

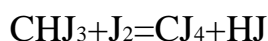
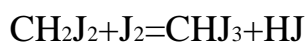
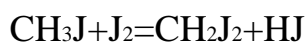
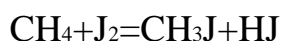
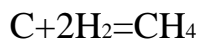


Якщо CF_4 CCl_4 CBr_4 CJ_4

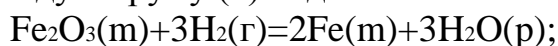
$$U, \text{кДж/моль} \quad -888,39 \quad -60,67 \quad +35,98 \quad +260,98$$

Рішення

- (1) $C + 2F_2 = CF_4$ реакції (1) і (2) протікають за стандартних умов самочинно .
 (2) $C + 2Cl_2 = CCl_4$
 (3) $C + 2Br_2 = CBr_4$ реакції (3) і (4) неможливі, тому треба провести ряд додаткових процесів, а саме:
 (4) $C + 2J_2 = CJ_4$



ЗАДАЧА 2. визначити при якій температурі почнеться процес відновлення оксиду Феруму () воднем:



Якщо $H_{x.p.} = +96,8 \text{кДж}$

$$S_{x.p.} = 141,5 \text{Дж/моль} \cdot K$$

Рішення

Зробимо розрахунок $U_{x.p.}$

$$U_{x.p.} = H_{x.p.} - T S_{x.p.}$$

$$U_{x.p.} = +96,8 \text{кДж} - 298 \text{К} \cdot 0,1415 \text{кДж/моль}$$

$$U_{x.p.} = +54,64 \text{кДж},$$

Тобто за стандартних умов реакція відновлення неможлива. Навпаки, за цих умов самочинно ржавіє Ферум під час його контакту з водою ($U_{x.p.} = -54,64 \text{кДж}$, для зворотної реакції).

$U = 0$ (стан рівноваги), тоді

$$H = T S; i$$

$$\frac{H}{T} = S = 0,1415 \text{кДж/К}$$

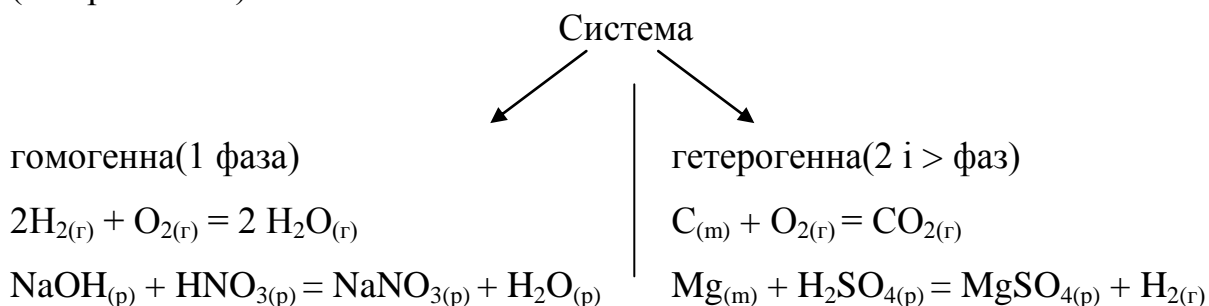
$$T = \frac{H}{S} = \frac{96,8 \text{кДж}}{0,1415 \text{кДж/К}}$$

$T = 684 \text{К}$ - це температура початку шуканої реакції.

Лекція 6. Кінетика хімічних реакцій у гомогенних і гетерогенних системах. Основний закон хімічної кінетики. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Механізм хімічного перетворення. Каталіз та його використання під час одержання автомобільних бензинів. (Розділ 1).

Хімічна кінетика – це розділ хімії, що вивчає фактори, від яких залежить швидкість хімічних реакцій.

Хімічні реакції можуть відбуватися в однорідних (гомогенних) та неоднорідних (гетерогенних) системах.



Гомогенні системи складаються з однієї фази, гетерогенні – з двох або більше фаз.

Фазою називається однорідна частина системи, що має однаковий склад та властивості і яка відокремлена від інших частин системи поверхнями поділу.

Гомогенними реакціями є взаємодія двох газів (наприклад, водню з киснем) або розчинів (кислоти і лугу), прикладом гетерогенних реакцій можуть бути взаємодія металу з кислотою або Карбону (графіту) з киснем.

Під середньою швидкістю гомогенної хімічної реакції можна розуміти зміну концентрації вихідних речовин за одиницю часу:

$$v = \frac{dc}{dt};$$

Розмірність швидкості – моль/л.с

Під час перебігу реакції концентрація вихідних речовин зменшується, а продуктів реакції – зростає.

Швидкість хімічної реакції залежить від природи речовин, що реагують, і умов, за яких відбувається реакція (концентрація реагуючих речовин, температура, наявність каталізатора).

Для гетерогенної реакції швидкість оцінюється:

$$v = -\frac{dc}{\Delta S dt};$$

де ΔS – зміна поверхні за одиницю часу.

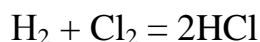
Тобто під швидкістю гетерогенної реакції розуміють зміну концентрації вихідних речовин на одиниці поверхні за одиницю часу.

Докладніше розглянемо кінетику реакції у гомогенних системах

1. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.

Швидкість гомогенної реакції залежить від числа зіткнень реагуючих частинок, яке пропорційне їх концентраціям. Тому швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Це положення вперше було сформульоване в 1867р. і достало назву закону діючих мас(зДМ).

Так, для реакції:



згідно з цим законом:

$$v = k [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$$

де v – швидкість даної реакції.

$[\text{H}_2]$, $[\text{Cl}_2]$ - концентрації водню і хлору.

k – константа швидкості хімічної реакції.

Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин, температури та наявності каталізатора і чисельно дорівнює швидкості реакції в той момент, коли концентрації цих речовин дорівнює швидкості реакції в той момент, коли концентрації цих речовин дорівнюють 1 моль/л (фізичний зміст константи).

$$k = f(t, \text{каталізатор}); \quad k \neq f(c) -$$

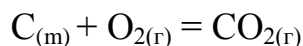
тобто k не залежить від масштабу проведення реакції.

Для реакції синтезу аміаку відповідно до зДМ:

$$v = k [\text{N}_2][\text{H}_2]^3,$$

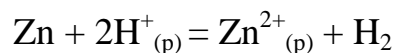
Кожній реакції відповідає свій математичний вираз закону діючих мас, який називають **кінетичним рівнянням**.

Для гетерогенної реакції:



$$v = k [\text{O}_2]$$

швидкість пропорційна концентрації газуватої (в інших випадках – розчиненої) речовини. Наприклад:



$$v = k [\text{H}^+]^2$$

2. Вплив температури на швидкість гомогенних реакцій.

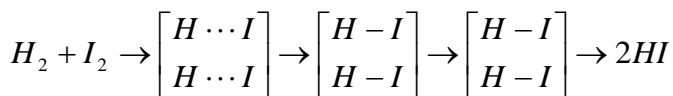
З підвищенням температури швидкість реакції зростає.

За правилом Вант - Гоффа для багатьох реакцій з **підвищенням температури на 10К швидкість гомогенної реакції збільшується в 2-4 рази:**

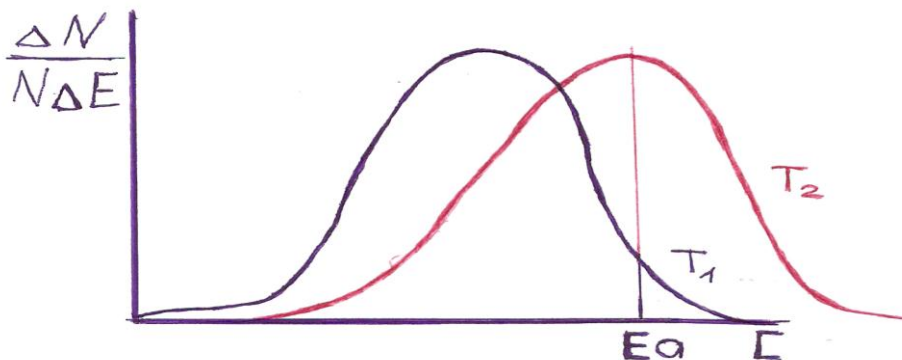
$$\frac{v_{T2}}{v_{T1}} = \gamma^{\frac{T2-T1}{10}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Рівняння Арреніуса відображає залежність константи швидкості хімічної реакції як від температури, так і від енергії активації.

Остання витрачається на утворення активованого комплексу:

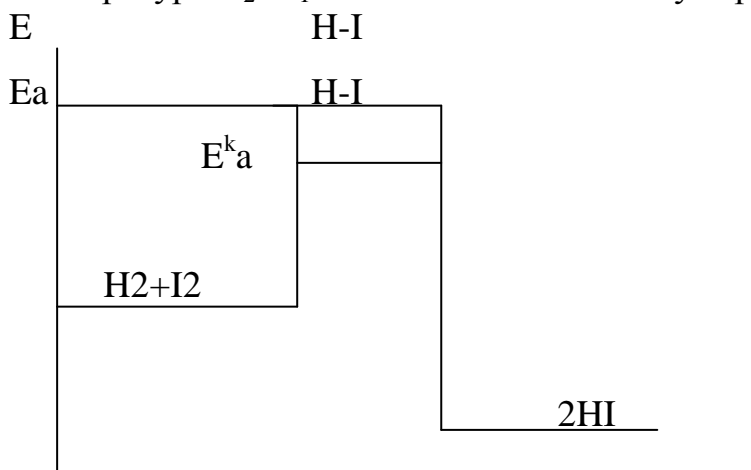


Вихідний стан Проміжний стан Кінцевий стан



Мал.1

З розділу енергій молекул газу (Л.Больуман, мал.1) видно, що молекули однієї речовини навіть за сталої температури мають різні енергії. Як зазначалось, більша частина молекул має енергію, що є близькою до середньої. Дуже невелика частина молекул мають енергію активації. Такі молекули називають **активними**, оскільки вони можуть подолати потенціальний бар'єр. З підвищенням температури $T_2 > T_1$ число активних молекул зростає.



Мал. 2

координата реакції

На швидкість реакції великий вплив має енергія активації. Чим нижчий потенціальний бар'єр (E_a), тим більше молекул можуть його подолати, і реакція проходить швидше. Саме з цією метою використовують **каталізатори** –

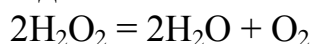
речовини, які прискорюють реакції, але самі при цьому не витрачаються, тобто не змінюють свій якісний і кількісний склад.

У більшості гомогенних процесів дія каталізаторів пов'язана з тим, що вони приймають участь у проміжних стадіях реакції, яким відповідають менші значення енергії активації.

Якщо, наприклад, за допомогою каталізатора зменшити E_a від 75 кДж до 50,1 кДж, константа швидкості збільшиться у 25000 разів.

Наведемо кілька прикладів каталітичних реакцій.

Реакція розкладу пероксиду водню:



значно прискорюється після додавання йонів OH^- (розчину лугу) або твердого MnO_2 . перший випадок є прикладом *гомогенного каталізу*, коли каталізатор перебуває в тій самій фазі, що й реагуючі речовини; другий випадок (додавання MnO_2) – приклад *гетерогенного каталізу*.

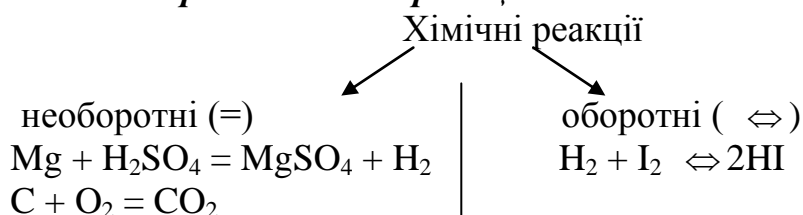
У технології частіше використовують гетерогенний каталіз – у цьому випадку каталізатор легко відокремити від реагентів та продуктів реакції:



Одержання високооктанових бензинів А-95, А-98 проходить шляхом каталітичного крекінгу й риформінгу вихідного бензину с октановим числом, що дорівнює лише 56. Каталізатор – сполуки Платини і Молібдену.

Лекція 6. Хімічна рівновага у гомогенних і гетерогенних системах. Вплив концентрації реагентів, температури, тиску на стан хімічної рівноваги. Принцип ле Шательє. Розрахунки хімічних рівноваг на ПК. (Розділ 2).

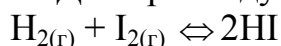
Необоротні та оборотні хімічні реакції.



Необоротні реакції відбуваються до повної витрати хоча б однієї з речовин, що вступили в реакцію. В таких реакціях ні за яких умов продукти не можуть перетворитися на вихідні речовини.

Реакції, що відбуваються в двох взаємно протилежних напрямках, називаються оборотними.

Для прикладу розглянемо взаємодію йоду з воднем:



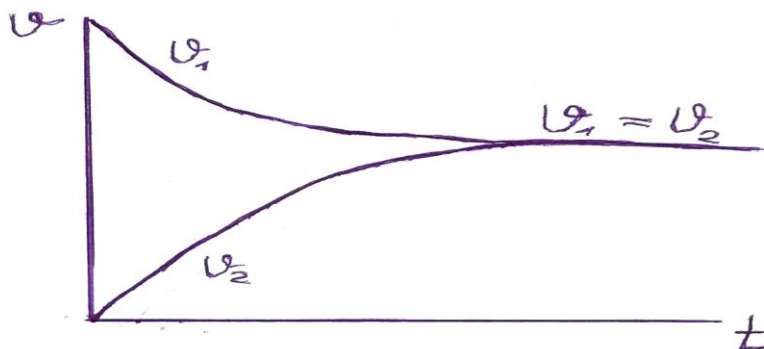
де сполучення водню з йодом є прямою реакцією, а розклад йодоводню на прості речовини – зворотною.

Згідно з законом діючих мас швидкості прямої (v_1) та зворотної (v_2) реакції виражаються рівняннями:

$$v_1 = k_1 [H_2] [I_2]$$

$$v_2 = k_2 [HI]^2$$

Зміна у часі швидкості v_1 і v_2 для оборотного процесу наведена на мал. 1



Спочатку швидкість прямої реакції має максимальне значення, яке визначається вихідними концентраціями водню і йоду (йодоводень відсутній). Швидкість зворотної реакції дорівнює нулю ($[HI] = 0$). Але при перебігу реакції концентрації H_2 і I_2 поступово спадають, а концентрація HI – зростає. Коли швидкості прямої і зворотної реакції зрівнюються, тобто $v_1 = v_2$, у системі встановлюється **рівновага** і концентрації речовин набувають сталих значень. Такі концентрації називають рівноважними і позначаються квадратними дужками.

Стан системи після встановлення рівноваги, коли $v_1 = v_2$, можна передати рівнянням:

$$k_1 [H_2] [I_2] = k_2 [HI]^2$$

Перенесемо сталі величини в одну частину рівності, а змінні – в іншу:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Відношення констант швидкостей k_1 і k_2 за сталої температури також є сталою величиною і називається **константою рівноваги (K)**.

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Константа рівноваги визначається відношенням добутку рівноважних концентрацій продуктів в реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам.

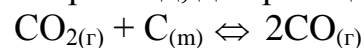
Якщо $K \gg 1$, це означає, що рівновага зміщена в бік продуктів реакції, вихід яких досить значний. І навпаки, $K \ll 1$ – рівновага зміщена в бік вихідних речовин.

Значення константи рівноваги, як і констант швидкостей прямої і зворотної реакцій, залежить від природи речовин, що приймають участь в реакції, та температури, але **не залежить від концентрації реагентів**.

Константа рівноваги є кількісною характеристикою хімічної рівноваги як у гомогенних, так і в гетерогенних системах.

У випадку гетерогенних реакцій до виразу константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газуватій або рідкій фазах. Концентрації твердих речовин прийнято вважати величинами сталими ($C_{\text{тв}} = \text{const}$), які в ході реакції не змінюються.

Наприклад, для реакції:



$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Нарешті зазначимо, що константа рівноваги, як і зміна вільної енергії Гіббса, свідчить щодо повноти перетворення хімічного процесу.

Чим від'ємніше значення ΔG^0 , тим більше значення константи, оскільки ці величини зв'язані між собою відношеннях:

$$\Delta G^0 = -2,303 \text{ Rt } \lg K$$

$$\Delta G^0 < 0; \quad K > 1; \quad \nu_1 > \nu_2$$

$$\Delta G^0 = 0; \quad K = 1; \quad \nu_1 = \nu_2;$$

$$\Delta G^0 > 0; \quad K < 1; \quad \nu_1 > \nu_2.$$

Наведемо конкретні приклади розрахунку хімічних рівноваг. (Під час лабораторного практикуму Ви будете для більш складних систем користуватися програмами розрахунків (Методичний посібник 15/7, комп'ютер Pentium 4).

Задача 1. Константа рівноваги реакції при 1132K дорівнює 1. Вихідні концентрації CO і $\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ дорівнюють відповідно 2 і 3 моль/л. Знайдіть рівноважні концентрації всіх реагентів.

Розв'язання задачі:



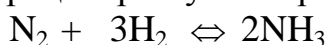
Свихідні, моль/л	3	2	—	—
Спрореагув; моль/л	x	x	x	x
[C]рівнов; моль/л	(3-x)	(2-x)	x	x

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = 1$$

$$K = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)} = 1; \quad x = 1,2 \text{ (моль/л)}$$

тоді концентрації в стані рівноваги, моль/л: $[\text{CO}] = 1,8$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,8$; $[\text{CO}_2] = 1,2$; $[\text{H}_2] = 1,2$.

Задача 2. Рівновага гомогенної системи синтезу аміаку встановилася при наступних концентраціях реагуючих речовин:



Свихідні, моль/л	5	15	—
Спрореаг, моль/л	x=2	y=6	
[C]рівнов, моль/л	3	9	4

Треба визначити вихідні концентрації азоту й водню.

Використовуючи аналогічні міркування:

Свихід. = Спрор. + [С]рівнов.

З 1 молю N_2 одержуємо за реакцію 2 моля NH_3 ,

а з x — 4; $x = 2$ (моль/л)

Тоді Свихід. $N_2 = 2 + 3 = 5$ (моль/л).

Азот і водень реагують у співвідношенні 1:3, тоді $y = 6$, і вихідна концентрація водню становить 15 (моль/л).

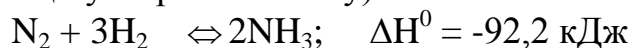
Зміщення рівноваги. Принцип ле Шательє.

Рівновага в системі встановлюється за певних умов (концентрації реагентів, температури та тиску), які називають параметрами стану системи. Як зазначалось, у стані рівноваги швидкості прямої і зворотної реакції однакові. Зміна параметрів стану призводить до зміни швидкості реакції і, отже, може вивести систему з рівноваги.

Напрямок зміщення рівноваги в разі зміни параметрів стану системи визначається за принципом ле Шательє.

Якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти ззовні, то в системі відбуватимуться зміни, що послаблюють або знищують цю дію.

Розглянемо вплив різних чинників на стан хімічної рівноваги (на прикладі реакції утворення аміаку).



Спочатку було 4 об'єми газів, а одержуємо 2 об'єми аміаку, тоді

$$\frac{PV}{T} = const \quad P > \rightarrow$$

Тобто, для підсилення прямої реакції варто: збільшити концентрації вихідних речовин азоту і водню, зменшити концентрацію аміаку, знизити температуру й підвищити тиск.

Лекція № 7. Розчини і їх основні компоненти. Способи вираження концентрації розчинів. Теплові та хімічні явища при розчині. Сучасна теорія утворення розчинів. (Розділ 1).

Тема «Розчини, їхній склад, властивості, застосування в техніці, зокрема на автомобільному транспорті» ми будемо вивчати на протязі двох лекцій.

Слід визначити, що вивчення розчинів стало необхідним вже з перших кроків теоретичної хімії. Адже хімік і агроном, біолог і інженер повсякденно стикаються з різними розчинами. Дійсно, багато хімічних виробництв пов'язано з процесів, які відбуваються у розчинах. Розчини використовуються не тільки в хімії, але й в металургії, біології, медицині, на транспорті. З розчинів або розплавів добувають багато металів (розплави – це розчини, що існують за високих температур).

Розчинами є більшість фізіологічних рідин, води морів та світового океану, багато продуктів харчування, ліків тощо.

Розчинами називаються гомогенні термодинамічно стійкі системного складу з двох і більшого числа компонентів.

Згідно з цього визначення, розчин є системою, що складається з розчиненої речовини і розчинника, а схематично:

Розчин = розчинена речовина + розчинник

Розчини бувають газоподібними, рідкими і твердими (таблиця).

Розчинник – це середовище, в якому розчинені речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або іонів.

Розчинником – прийнято вважати той компонент, агрегатний стан якого не змінюється під час утворення розчину.

Якщо ж розчин утворюється внаслідок змішування газу з газом, рідини з рідиною, твердою речовини з твердою, **розчинником вважають компонент, кількість якого переважає.**

Таблиця 1.

Типи розчинників.

Тип розчину	Фазовий стан		Приклади
	Розчинена речовина	Розчинник	
Газовий	газоподібний	газоподібний	повітря
Рідкий	газоподібний	рідкий	кисень у воді
Рідкий	рідкий	рідкий	спирт у воді
Рідкий	твердий	рідкий	сіль у воді
Твердий	газоподібний	твердий	хемосорбований водень у платині.
Твердий	рідкий	твердий	ртуть у сріблі
Твердий	твердий	твердий	срібло в золоті

Склад розчинів найчастіше виражають через вміст розчиненої речовини. Вміст розчиненої речовини у розчині називають **концентрацією**.

Молярна концентрація (М) речовини А (полярність) визначається кількістю молів розчиненої речовини, що міститься в 1 літрі розчину.

Наприклад, 1 м розчин H_2SO_4 :

$M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль, у 1 л такого розчину міститься 98 г сульфатної кислоти.

0.1М-децимолярний розчин,

0.01М-сантимолярний розчин.

Молярна концентрація вимірюється в одиницях «моль/л».

Інший спосіб вираження концентрації розчинів – нормальність.

Нормальна концентрація (N,n), або нормальність визначається кількістю еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в 1 літрі розчину.

Наприклад, 1N H₂SO₄:

$E_{H_2SO_4} = 2 = 49$ г/моль; у 1 л. такого розчину міститься 49 г сульфатної кислоти.

У практичних розрахунках часто використовують **масову частинку** (процентну концентрацію %). **Масова частка визначається як відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину.**

Наприклад, треба приготувати 10 % розчин NaCl у воді :

m_{NaCl} дорівнює 10г., а води-90г.

Молярна концентрація (ст. або полярність) визначається кількістю молів розчиненої речовини, що міститься в 1 кг розчинника.(розмірність моль/кг).

Наведемо приклад: треба приготувати 1 Ст розчину у воді.

$M_{NaOH} = 40$ г/моль, тоді наважку NaOH масою 40г переносимо в мірний посуд (циліндр чи колбу) об'ємом 1л и додаємо дистильовану воду до відповідальної мітки.

Молярна частка N- це відношення кількості речовини до загального числа молів усіх речовин у розчині.

Для перерахунку перерахунку концентрації розчинів доцільно використовувати формули таблиці 2.

Таблиця 2.

Формули для перераховування концентрації розчинів.

Концентрація , Що визначається	Початкова концентрація,С		
	Масова С,%	молярна С _м , моль/л	нормальна С _н ,екв/л
Масова С, %	г/100г розчину	$\frac{C_m * M_a}{10 p}$	$\frac{C_n E_a}{10 p}$
Молярна , С _м	$\frac{C * 10 p}{M_a}$	моль/л розчину	$\frac{C_n E_a}{M_a}$
Нормальна С _н	$\frac{C * 10 p}{E_a}$	$\frac{C_m * M_a}{E_a}$	екв/л розчину

P- розчина розчину, г/мл.

Ma- молярна маса розчиненої речовини, г/моль

Ea- її еквівалентна маса, г/моль

Переходимо до розгляду теорій утворення розчинів. Спочатку проаналізуємо результати теплових ефектів, які свідчать про те, що розчинення – складний фізико – хімічний процес взаємодії розчинника і розчиненої речовини.

$H_{NH_4NO_3} = +26.4$ кДж/моль;

$t_{пл}=169,6 \text{ C}$.

$H_{кон}=-55,6 \text{ кДж/моль}$, $t_{пл.}=380 \text{ C}$

Так, розчинення солі NH_4NO_3 у воді супроводжується поглинанням теплоти, а під час розчинення гідроксиду калію у воді теплота виділяється.

В процесі утворення істинних розчинів між частинками речовини, що розчиняється, руйнуються зв'язки, внаслідок чого утворюються окремі молекули або йони, які під час дією теплового руху частинок та дифузії рівномірно розподіляються в розчиннику. Наприклад, при розчиненні хлориду калію йони K та Cl , що утворюють кристалічну ґратку, треба відірвати один від одного, для чого витрачається енергія, яка відповідає енергії йонної кристалічної ґратки.

Вант – Гофф (автор фізичної теорії утворення розчинів) вивчав саме такі процеси.

Д.І.Менделєєв (автор хімічної або гідратної теорії) розглядав утворення розчину як хімічну взаємодію розчиненої сполуки з розчинником. В результаті утворюються гідрати, наприклад $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ або взагалі сольвати.

Численні приклади розчинення з виділенням теплоти (екзотермічні процеси) підтверджують цю думку.

Дійсно, рушійною силою розчинення є утворення нових зв'язків, що виникають при взаємодії частинок розчинюваної речовини з молекулами розчинника. Цей процес називається **сольватацією** (для водних розчинів – гідратацією). Він супроводжується виділенням енергії, $H_{сольв} < 0$.

Загальний тепловий ефект розчинення $H_{розч}$ дорівнює алгебраїчній сумі зазначених вище теплових ефектів.

$$H_{розч} = H_{розр.зв} + H_{сольв}$$

Знак теплового ефекту розчинення залежить від співвідношення складових: якщо в процесі сольватації енергії виділяється більше, ніж частинками речовини, що розчиняється, процес розчинення екзотермічний $H_{розч} < 0$. Якщо ж на розрив зв'язків енергії витрачається більше, ніж виділяється із вбиранням теплоти, $H_{розч} > 0$.

Тобто, сучасна теорія утворення розчинів є, фактично, синтезом хімічної теорій, а також новітніх уявлень про структуру речовин.

Розглянемо докладніше термодинаміку процесу утворення розчинів.

Утворення рідких розчинів, яка зазначалося, супроводжується зміною ентальпії систем. Але разом зі зміною ентальпії змінюється й ентальпія системи, а самочинний перебіг процесу розчинення, як і будь – якого іншого процесу, можливий за умови, що $U < 0$.

Коли розчиняються тверді речовини в рідинах, здебільшого $H > 0$. Разом з тим, при переході твердої речовини в рідину фазу неупорядкованість системи збільшується ентропія, $S > 0$. За нагрівання зростає внесок ентропійної складової – $T \cdot S$ ізобарного потенціалу (зміни вільної енергії Гіббса), яка є відємною величиною, внаслідок чого U також набуває більш відємних значень. Згідно з міркуваннями, викладеними в попередній лекції, це призводить до зміщення рівноваги в бік продуктів, в даному випадку – в бік утворення розчину, тобто розчинність твердих речовин зростає.

Значення ΔG дозволяють зробити висновок, у якому напрямку за стандартних умов буде перебігати процес розчинення, якщо розчин з концентрацією 1 моль/л перебуває в контакт з розчинюваною речовиною. Якщо $\Delta G > 0$, речовина виділяється з розчину концентрація останнього зменшується і, навпаки, коли $\Delta G < 0$, іде подальше розчинення, концентрація стане більшою, ніж 1 моль/л.

Лекція 7. Властивості розчинів неелектролітів. Закони Рауля.
Застосування неелектролітів на автомобільному транспорті.
Властивості розчинів електролітів. Механізм процесу електролітичної дисоціації. (Розділ 2).

Неелектроліти – це речовини, які в розплаві та розчині не проводять електричний струм. До них належить більшість органічних сполук, тобто речовин з неполярним ковалентним зв'язком (спирти, вуглеводні, вуглеводи).

Зупинилося на розгляді властивостей розбавлених розчинів неелектролітів.

1. Тиск пари над розчинами

$$\left[\frac{P_0}{H_2O} \right] \quad \left[\frac{P}{H_2O+цукор} \right]$$

$$P = P_0 - \Delta P \quad P = P_0 N_2 = P_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Внаслідок випаровування над рідиною утворюється пара, тиск якої можна виміряти за допомогою манометра. Тиск насиченої пари над чистою рідиною (в нашому прикладі водою) залежить тільки від температури. Але якщо за даної температури в рідині розчинити якусь нелетку речовину (наприклад, цукор), то тиск насиченої пари зменшується (частина молекул води утворює з молекулами цукру гідрати).

Якщо через P_0 позначити тиск насиченої пари над розчинником, а через P – над розчином, то $P_0 - P = \Delta P$ – зниження тиску насиченої пари над розчином.

ΔP

Відношення $\frac{\Delta P}{P_0}$ називається відношенням зниження тиску насиченої пари. Його величина визначається **першим законом Рауля**:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинена над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини.

2. Температури кипіння і замерзання розчинів. Температура **кипіння** рідини, як відомо нам з фізики, це температура, за якої тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Наприклад, вода за нормальною атмосферного тиску (101,325 кПа) кипить при +100 °C (а замерзає при 0 °C).

Температура **замерзання** рідини є температура, за якої тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари над її твердою фазою.

Тиск насиченої пари розчинена над розчином нижчий, ніж над чистим розчинником, тому за температури кипіння розчинена t розчин не кипітиме. Щоб розчин закипів, його треба нагріти до вищої температури, коли тиск його насиченої пари стане рівним зовнішньому тиску.

Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника називається підвищенням температури кипіння розчину.

Аналогічно замерзати розчин буде при більш низькій температурі, ніж чистий розчин.

Досліджуючи температури кипіння і замерзання розбавлених розчинів неелектролітів залежно від їхньої концентрації, Рауль сформулював **другий закон**:

Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину прямо пропорційно молярній концентрації розчину:

$$t_{\text{кип}} = K_e C_m;$$

$$t_{\text{зам}} = K_k C_m.$$

Де C_m - молярна концентрація розчину .

K_e і K_k - відповідно ебуліоскопічна і кріоскопічна сталі розчинника.

$$K_{kH_2O} = 1,86 ; K_{eH_2O} = 0,52 .$$

Якщо $C_m = 1$ моль/кг, то $K_e = t_{\text{кип}}$;

$$K_k = t_{\text{зам}}.$$

$$t_{\text{кип}} = K_e \frac{m}{M} ;$$

$$t_{\text{зам}} = K_k \frac{m}{M} /$$

де m - маса речовини, що розчинена у 1 кг розчинника, M - її молярна маса.

Вимірюючи $t_{\text{кип}}$ або $t_{\text{зам}}$ та знаючи кріоскопічну й ебуліоскопічну сталі розчинника, за молярної концентрацією розчиненої речовини можна обчислити її молекулярну масу. ***Такі методи визначення M називають відповідно ебуліоскопічним і кріоскопічним*** і широко використовується в хімії.

За допомогою другого закону Рауля ми маємо можливість розрахунку складу антифризів. Так, якщо змішати етиленгліколь і воду співвідношення 1.66:1, можна одержати антифриз навіть с $t_{\text{зам}} = -50$ С. Інший приклади застосування неелектролітів на автомобільному транспорті ми розглянемо під час лабораторного практикуму.

Наступний розділ теми – ***розчини електролітів. Електроліти (солі, кислоти, основи)- це основні, які у розплавленому стані або розчині здатні проводити електричний струм.*** (це сполуки з йонними або полярними ковалентним зв'язком).

Для розчинів електролітів спостерігається відхилення від законів Рауля. Як приклад, розглянемо розчин, який містить 1 моль NaCl у 1000г води. Під час охолодження цього розчину перші кристали льоду утворюються за -3.046 С, тоді

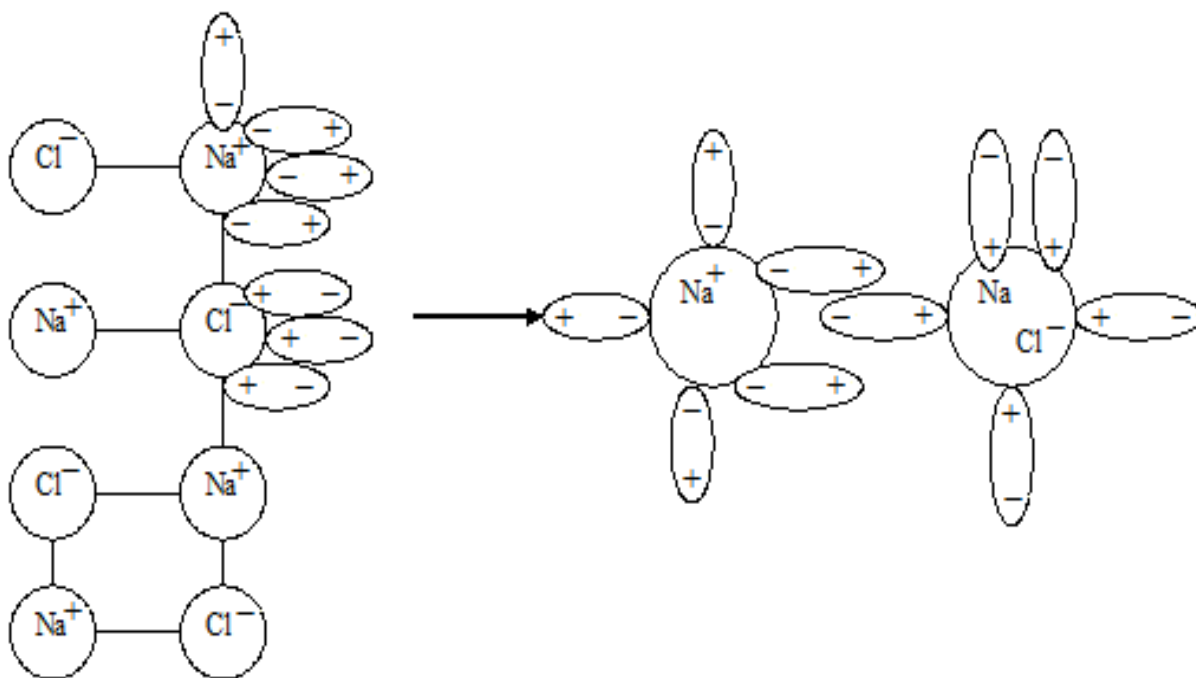
$t_{\text{зам}} = 3.046 \text{ C}$. Теоретичне значення t цього розчину, тобто добуток $KK \cdot 1 = 1.86$ складає всього 1.86. Отже $t_{\text{експ}} = 1.6376$

Вант – Гофф установив, що такі самі відхилення спостерігаються стосовно зниження тиску насиченої пари P та підвищення температури кипіння розчину $t_{\text{кип}}$.

Тому для кількісного врахування всіх цих відхилень досить ввести один поправочний множник, названий *ізотонічним коефіцієнтом i* , який дає змогу застосувати Рауля до розбавлених розчинів електролітів.

Механізм процесу електролітичної дисоціації.

Механізм процесу запропонував шведський вчений С.Арреніус.



Молекули води полярні. Кожен йон електроліту притягує до себе дипольні молекули води тим боком, яким має заряд протилежного знака. Молекули води оточують кожен йон електроліту, що призводить до їх взаємного віддалення; зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають вести як самостійні частинки. Отже **електрична дисоціація – це розщеплення молекул електроліту на йони під впливом молекул полярного розчинника.**

Внаслідок дисоціації утворюються власне не йони, а комплекси йонів з молекулами розчинника (гідрати йонів). Наприклад, йон Гідрогену завжди в розчині сполучається з однією молекулою води, утворюючи йон гідроксонію H_3O^+ .

С.Арреніус за`сував фізичний зміст, ізотонічного коефіцієнта. **Цей коефіцієнт показує, у скільки разів збільшується число частинок у розчинах електролітів внаслідок їх дисоціації на йони.**

Тоді закони Рауля стосовно електролітів мають такий вираз:

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$t_{\text{кип}} = i_{\text{Ке}} \text{ Ст};$

$t_{\text{зам}} = i_{\text{КК}} \text{ Ст}.$

Таким чином, **теорія електролітичної дисоціації** має три основні положення:

1. Усі речовини поділяються на електроліти та неелектроліти.
2. У водних розчинах або розплавах електроліти дисоціюють на позитивно заряджені катіони та негативно заряджені іони.
3. Електролітична дисоціація є оборотним процесом.

Тобто електроліти в процесі розчинення розпадаються на дрібніші заряджені частинки – йони. Їх рух в електричному полі пояснює здатність електролітів проводити електричний струм.

Варто підкреслити, що позитивно заряджені частинки рухаються до негативного електрода – катода і називаються катіонами, а негативно заряджені частинки рухаються до позитивного електрода – анода і називаються аніонами. Крім того, за своїми властивостями йони суттєво відрізняються від нейтральних атомів та молекул, з яких утворилися.

Лекція 8. Ступінь електролітичної дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Йонні рівняння реакцій. Закон розбавлення Оствальда. Йонний добуток води. Водневий показник рН. Добуток розчинності важкорозчинних сполук. (Розділ 1).

Продовжуємо розглядати основні закономірності процесу електролітичної дисоціації.

Для кількісної характеристики цього процесу було введено поняття **ступінь дисоціації** α – це відношення числа молекул, що розпалися на йони $N_{\text{дис}}$, до вихідного числа N розчинених молекул:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N}$$

α знаходиться в інтервалі 0-1, або 0-100% і вимірюється в 0,1N розчинах.

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1};$$

Де n - число йонів, що утворюються під час дисоціації електроліта.

В залежності від величини α всі електроліти поділяють на сильні ($\alpha > 30\%$), слабкі

($\alpha < 3\%$) та електроліти середньої сили ($\alpha : 3-30\%$).

До **сильних електролітів належать:**

а) луги, а саме гідроксиди лужних (Li-Fr)ОН й лужноземельних металів (Ca-Ra)(ОН)₂, тобто s-елементів I і II груп – періодичної системи Д.І.Менделєєва.

б) кислоти: H₂SO₄, HCl, HNO₃ тощо.

в) нормальні (середні солі), що розчиняються у воді: NaCl, K₂SO₄, тобто, продукти повного заміщення атомів Гідрогену на атоми металу в молекулах кислот.

Приклади *електролітів середньої сили* (α 3-30%) : HF ($\alpha = 8\%$), H_3PO_4 ($\alpha_1 = 27\%$), основні та кислі солі: ZnOHCl , KHSO_4 та інші.

Нагадаємо, що кислі солі – це продукти неповного заміщення атомів Гідрогену на атоми металу в молекулах кислот. Основні солі – це продукти неповного заміщення гідроксильних груп у молекулі багатокислотної основи або амфотерного гідроксиду на кислотні залишки.

I, нарешті, **слабкі електроліти** ($\alpha < 3\%$):

а) кислоти: CH_3COOH ($\alpha = 1/4 \%$), H_2CO_3 ($\alpha = 0.17 \%$), H_2S , HCN ($\alpha = 0.01 \%$), H_2SiO_3 , H_3BO_3 , більшість органічних кислот.

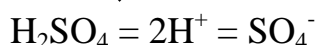
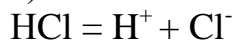
б) гідроксиди: NH_4OH ($\alpha = 1.4 \%$), амфотерні гідроксиди та осадні d-елементів: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

в) всі нормальні (середні) солі, що не розчиняються у воді: $\text{AgCl} \downarrow$, $\text{CuS} \downarrow$ тощо.

Дисоціація кислот, гідроксидів і солей.

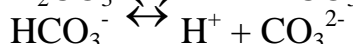
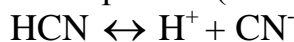
1) Кислоти.

а) сильні електроліти



Тобто, дисоціація кислот – сильних електролітів відбувається в одну стадію і необоротно (знак рівності =).

б) слабкі електроліти (\leftrightarrow знак оборотності).

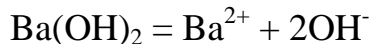


Рівновагу в цих процесах зміщено вліво, дисоціація ступенчата.

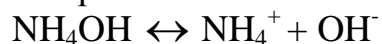
2. Гідроксиди.

Тут спостерігається аналогія з поведінкою кислот, а саме:

а) сильні електроліти:

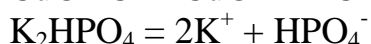


б) слабкі електроліти:



3. Солі

Основні й кислі солі дисоціюють за схемою:



Йонні рівняння реакцій.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації всі реакції у водних розчинах електролітів є реакціями між йонами, тому вони називаються **йонними реакціями**, а рівняння цих реакцій – **йонними рівняннями**.

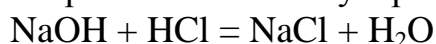
При складанні йонних рівнянь реакцій слід керуватися тим, що речовини малодисоційовані, малорозчинні випадають в осад або виділяють у вигляді газоподібних речовин, тому їх треба записувати в молекулярній формі. Знак «↓», який ставлять біля формули речовини, означає, що ця речовина виходить із сфери реакцій у вигляді осаду. Знак «↑» означає, що сполука виділяється у вигляді газу.

Сильні електроліти, які повністю дисоційовані, записують у вигляді йонів. Звертаю Вашу увагу на наступне: сума всіх електричних зарядів у лівій частині рівняння повинна дорівнювати суми всіх зарядів у правій його частині.

Розглянемо декілька прикладів написання йонних рівнянь реакцій.

1. Приклад реакції, внаслідок якої утворюється малодисоційована речовина (H₂O).

а) запишемо рівняння в молекулярній формі:



б) перепишемо це рівняння в йонній формі:



в) виключимо з обох частин йонного рівняння однакові йони, тобто йони, які не беруть участі в реакції:



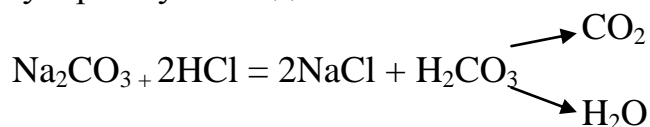
г) запишемо рівняння реакції в остаточному вигляді:



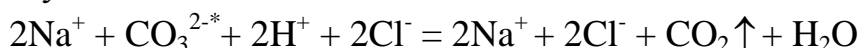
Останній запис називається **скороченим йонним рівнянням реакції**.

2. Приклад реакції, внаслідок якої утворюється газоподібна речовина:

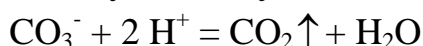
а) у молекулярному вигляді:



б) в йонному вигляді:

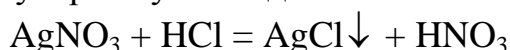


в) у скороченому йонному вигляді:

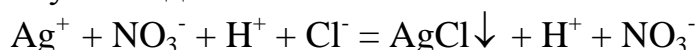


3. Приклад реакцій, внаслідок якої утворюється осад:

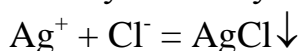
а) у молекулярному вигляді:



б) в йонному вигляді:



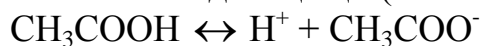
в) у скороченому йонному вигляді:



Роблячи висновок з попередніх прикладів, можна сформулювати **правило: реакції між йонами в розчинах відбуваються до кінця, якщо утворюється осад, газ або слабкий електроліт.**

Перейдемо до розгляду поведінки розчинів слабких електролітів, зокрема виведемо закон **розбавлення Оствальда**.

Слабкі електроліти, на відміну від сильних, дисоціюють на йони оборотно, між молекулами та йонами встановлюється рівновага, стан якої характеризується константою дисоціації (константа рівноваги). Наприклад, для оцтової кислоти:



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

Значення константи дисоціації можна зв'язати з величиною ступеня дисоціації α , який, повторюю, відповідає відношенню концентрації дисоційованих молекул до вихідної (аналітичної) концентрації.

Концентрацію кислоти, що розпалась на йони, можна виразити співвідношенням:

$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha C$. Тоді рівноважна концентрація недисоційованих молекул дорівнює $C - \alpha C$. Підставивши ці значення у вираз для рівняння, яке називається **законом розбавлення Оствальда**,

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

Для більшості слабких електролітів ступінь дисоціації не перевищує 1%, тому вищенаведене рівняння можна спростити (порівняно з одиницею λ є дуже малою величиною):

$$K \approx \alpha^2 c, \text{ звідки } \alpha \approx \sqrt{K/c}.$$

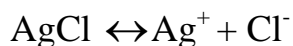
Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації – розбавлення розчину приводить до підвищення α , оскільки цей процес не заважає дисоціації, а тільки утруднює зворотний процес – утворення молекул з йонів.

Таким чином, за сталої температури константа дисоціації слабого електроліту є сталою величиною і **може використовуватись для характеристики сили такого електроліту, а ступінь дисоціації – для характеристики стану рівноваги в системі.**

Рівновага в насичених розчинах електролітів.

В насиченому розчині сильного електроліту встановлюється рівновага між **йонами** цього електроліту, які знаходяться в розчині, і **твердою фазою**.

Розглянемо приклад такої рівноваги для хлориду аргентуму:



(кристалами) \leftrightarrow (йони в розчині).

Константу рівноваги для цього гетерогенного процесу можна виразити через концентрації речовини:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Сталі величини запишемо в лівій частині рівняння:

$$K \cdot [AgCl] = [Ag^+ \cdot [Cl]]$$

За даної температури добуток - стала величина і називається **добутком розчинності (ДР)**. Він кількісно характеризує рівновагу в насиченому розчині малорозчинного електроліту.

$$ДР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl] = 1.8 \cdot 10^{-10}$$

$$ДР_{AgBr} = 5.0 \cdot 10^{-13}$$

$$ДР_{AgI} = 2.3 \cdot 10^{-16}$$

$$ДР_{Ag_2S} = 7.2 \cdot 10^{-50}$$

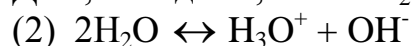
Тобто з наведених солей Аргентуму найменшою розчинністю у воді відрізняється сульфід.

Дисоціація води і водневий показник рН.

Чиста вода за звичайних умов незначною мірою проводить електричний струм, тобто це – дуже слабкий електроліт. Це пояснюється тим, що приблизно лише одна з 10 млн. молекул дисоціює на йони:



Далі, як відомо, $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ тому сумарний процес:



Константа дисоціації води (реакція 1)

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{за ст.у. (298К) дорівнює } 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ . Цей процес є}$$

ендотермічним і зворотним до реакції нейтралізації сильної кислоти сильною основою.

Внаслідок незначної дисоціації ($\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$) можна вважати, що концентрація молекул H_2O є сталою.

Розрахуємо $[\text{H}_2\text{O}]$, прийнявши до уваги, що маса 1л води за звичайних умов близька до 1000г (точно 1000г за 4⁰С):

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{\mu_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V} = \frac{1000}{18.1} = 55.56 (\text{моль} / \text{л})$$

Перенесемо сталі члени у виразі константи дисоціації в ліву частину:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Це означає, що за певної температури добуток $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ є сталою величиною. За 298К він дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$ і називається **йонним добутком води Кв**:

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

У чистій воді та нейтральних розчинах солей і неелектролітів виконується умова: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Оскільки добуток цих величин дорівнює $K_{\text{в}}$, то:

$$[H^+] = [OH^-] =$$

У кислому середовищі $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л.

Для характеристики кислотності середовища зручно користуватися **водневим показником рН, який дорівнює від'ємному десятковому логарифму концентрації йонів гідрогену (точніше – гідроксонію):**

$$pH = -\lg[H^+], \text{ або } pH = -\lg[H_3O^+]$$

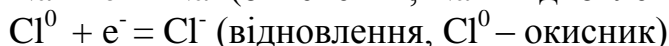
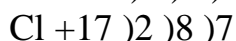
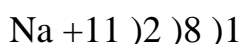
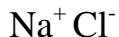
У чистій воді та в нейтральних середовищах $pH = 7$. У кислих середовищах, де $[H^+] > 10^{-7}$, значення $pH < 7$ і в лужних розчинах $pH > 7$.

Лекція 8. Окисно – відновні реакції (ОВР). Сучасна теорія ОВР. Елементи – відновники й окислювачі та їх розміщення в системі Д.І.Менделєєва. Будова атомів і ОВР. Вплив середовища на характер ОВР. Застосування ОВР на транспорті. (Розділ 2)

70% всіх хімічних реакцій здійснюються по механізму ОВР (горіння палив, коррозія металів і сплавів, добування металів з руд, робота хімічних джерел струму, електроліз та інші).

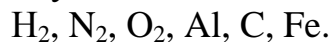
Хімічні реакції, що відбуваються зі зміною ступенів окиснення (СО) атомів, які входять до складу реагуючих речовин, звуться окисно – відновними (ОВР).

Окиснення – це процес віддачі електронів атомом, молекулою, йоном. Відновлення – це процес приєднання електронів цими частинками.



При визначенні ступеня окиснення (СО) слід дотримуватись певних правил:

1. Ступінь окиснення атомів у простих речовинах приймають рівним нулю:

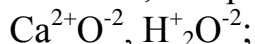


2. Гідроген в більшості своїх сполук проявляє ступінь окиснення (+1):

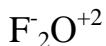


за винятком гідридів металів, наприклад, Na^+H^- (СО дорівнює (-1).

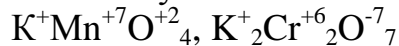
3. Оксиген, як правило, має СО(-2);



виняток – пероксиди H_2O^{-2} та сполуки Оксигену з Флуором:



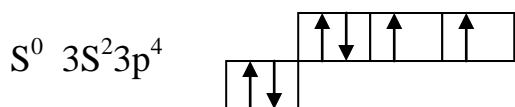
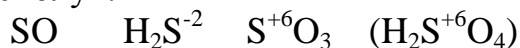
4. Метали у всіх своїх сполуках проявляють тільки позитивну СО:



5. Молекула в цілому є електронейтральною, тобто алгебраїчна сума СО всіх атомів в сполуці дорівнює нулю.

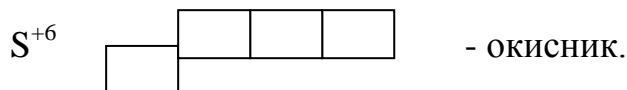
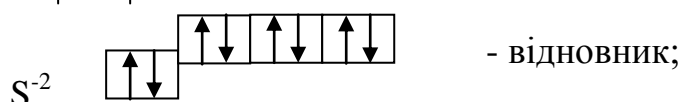
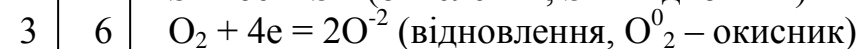
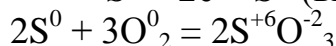
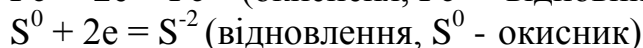
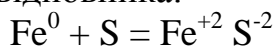
Будова атомів і ОВР.

Розглянемо наступний приклад – окисно – відновні властивості Сульфуру та його сполук:



Виходячи з конфігурації валентних

електронів, зробимо висновок щодо проявлення в неї властивостей як окисника, так і відновника:



Таким чином, елемент SO у найнижчому ступені (SO) окиснення проявляє властивості відновника, у найвищому (співпадає з номером групи) – тільки окислювача, а у проміжному – як ті, так і інші.

Найважливіші відновники та окисники.

таблиця 1.

Відновники

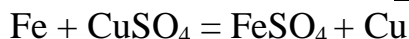
1. Катод при електроділізі.
2. Лужні, Лужноземельні метали.
3. Метали побічних підгруп (наприклад, з нижчим ступенем окиснення).
4. Водень і його сполуки з елементами (наприклад, H_2S – сірководень, NH_3 – аміак), галогеноводні (зокрема HI).
5. Вугілля, Карбон(II) оксид-CO.
6. Сульфур (IV) оксид – SO_2 , сульфитна кислота та її солі.
7. Хлориди одно – та двовалентних металів (наприклад, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, $MnCl_2$).
8. Сульфати дво – та тривалент-окислення

Окисники

1. Анод при електроділізі
2. Галогени, халькогени.
3. Сполуки Мангану (IV), (VI) та VII MnO_2 , K_2MnO_4 , $KMnO_4$.
4. Хромати та дихромати (наприклад, K_2CrO_7).
5. Азотна кислота HNO_3 – розведена та концентрована
6. Кисень O_2 , озон O_3 , гідрогенпероксид H_2O_2 .
7. Сульфатна кислота концентрована.
8. Оксиди металів з найвищим ступенем

них металів (MnSO ₄ , FeSO ₄ , Cr(SO ₄) ₃).	(CuO, PbO ₂ , SnO ₂ , CrO ₃ , MnO ₇ , MnO ₃).
9. Нітритна кислота, Нітроген (I) оксид, Нітроген (II) оксид.	9. Гіпохлориди, хлорати, перхлорати (NaClO, NaClO ₃ , NaClO ₄).
10. Фосфітна кислота H ₃ PO ₃	10. «Царська водка» (3HClO ₄)
11. Альдегіди, спирти, моносахариди.	

Умови, за яких відбуваються ОВР.



$\text{Fe}^0 - 2e = \text{Fe}^{2+}$ (окиснення, Fe^0 – відновник)

$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ (відновлення, Cu^{2+} – окисник)

$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}; > E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$

1. Наявність в системі відновника (донора електронів) і окисника (їх акцептора). Але ця умова недостатня.

Кількісною характеристикою ОВР є нормальні окисно – відновні потенціали відновників та окисників (або стандартні потенціали електродів).

2. Кількісним критерієм можливості перебігу ОВР є позитивне значення різниці стандартних потенціалів напівреакцій окиснення та відновлення у нашому прикладі $E^0_{\text{окисника}} > E^0_{\text{відновника}}$ ($0,34 \text{ В} > -0,44 \text{ В}$).

Складання рівнянь окисно – відновних реакцій

При складанні рівнянь ОВР необхідно визначити окисник, відновник та кількість електронів, що приєднуються або відокремлюється. Як правило, коефіцієнти підбирають за допомогою методу електронного балансу або методу електронно – йонного балансу (який має ще назву методу напівреакцій).

Метод електронного балансу

Цей метод базується на визначенні ступенів окиснення атомів у молекулах вихідних речовин та продуктів реакцій. При цьому треба пом'ятати, що кількість електронів, які може віддати відновник, повинна дорівнювати кількості електронів, які приймає окисник.

Розглянемо застосування цього методу на прикладах.

Приклад 1.



конц

$\text{Cu}^0 - 2e = \text{Cu}^{2+}$ (окиснення, Cu^0 = відновник)

1 | $\text{N}^{5+} + e = \text{N}^{4+}$ (відновлення, N^{5+} = окисник)

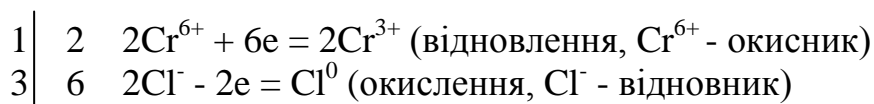
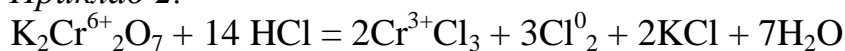
Окисником у цьому процесі є Нітроген зі ступенем окиснення 5+ (NO_3^-), а відновником – атоми Купруму. При окисненні атоми Cu віддають 2 електрони, перетворюючись на катіони цього металу. А йони NO_3^- перетворюються на Нітроген (IV) оксид NO_2 . Складемо відповідні електронні рівняння, тобто зображуємо процеси відокремлення та приєднання електронів.

Найменше спільне кратне коефіцієнтів 1 і 2 становить 2, і додаткові множники 1 і 2 (зліва від вертикальної риски) повинні бути коефіцієнтами рівняння

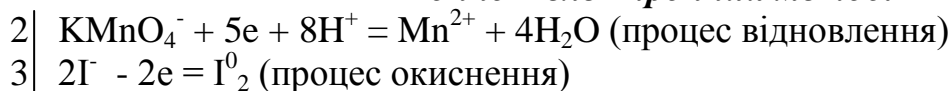
окисно – відновного процесу. Крім того, для зв'язування іонів Cu^{2+} у відповідній нітрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ необхідно ще 2 молекули нітратної кислоти, в яких Нітроген не змінює свого ступеня окислення (5+).

Правильність написання рівняння реакції підтверджується підрахунком кількості атомів одного елемента, у більшості випадків – Оксигену. У лівій частині рівняння їх $4 \cdot 3 = 12$ і в правій: $6+4+2 = 12$.

Приклад 2.



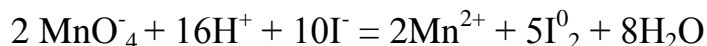
Йонно – електронний метод.



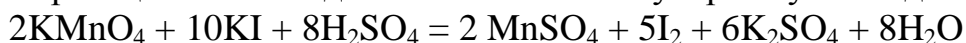
Слід відзначити, що метод враховує більш реальний стан ОВР, а саме – окисдантні (окислювальні) властивості обумовлює не атом Мангану у вищій СО (Mn^{7+}), а аніон – перманганат – іон MnO_4^- .

Перше рівняння (напівреакція) – відновлення перманганат – іона показує, що під час перетворення йона MnO_4^- на катіон Mn^{2+} повинні зв'язатися чотири атоми Оксигену з утворенням 4 молекул H_2O . Для цього і потрібно 8 йонів Гідрогену. Друге рівняння процесу – окиснення Йоду – показує, що цей процес відбувається без участі йонів Гідрогену.

Далі:

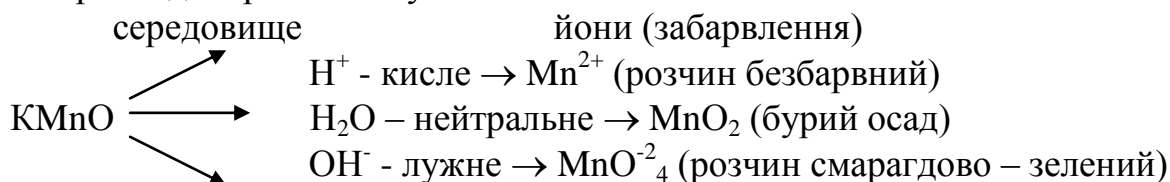


Це рівняння реакції можна подати також і в молекулярному вигляді:



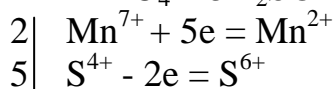
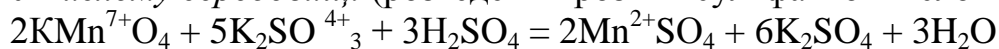
Вплив середовища на перебіг ОВР

Окисно – відновні реакції значною мірою залежать від середовища, в якому вони відбуваються. В залежності від середовища може змінюватися і характер перебігу реакцій, в яких беруть участь одні і ті самі речовини. Це добре видно на прикладі перманганату калію:



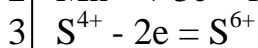
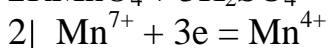
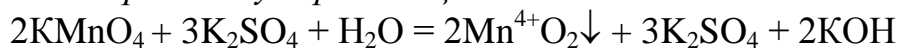
Розглянемо докладніше вплив середовища на прикладі взаємодії KMnO_4 з K_2SO_3 .

У кислому середовищі (розведений розчин сульфатної кислоти):



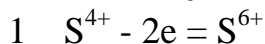
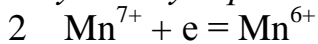
Розчин KMnO_4 мав до реакції фіолетове забарвлення, а після реакції в кислому середовищі він безбарвний (Mn^{2+}).

У нейтральному середовищі:



Фіолетове забарвлення середовища зникає й утворюється бурий осад MnO_2 .

У лужному середовищу:



У цьому випадку фіолетове забарвлення розчину KMnO_4 змінюється на смарагдово – зелене, зумовлене утворенням сполуки K_2MnO_4 .

Лекція 9. Хімічні джерела струму. Механізм виникнення електродних потенціалів. Будова подвійного електричного шару на межі розподілу метал – розчин. Рівняння Нернста. Гальванічні елементи (Даніеля – Якобі, Вольта, концентраційний). (Розділ 1)

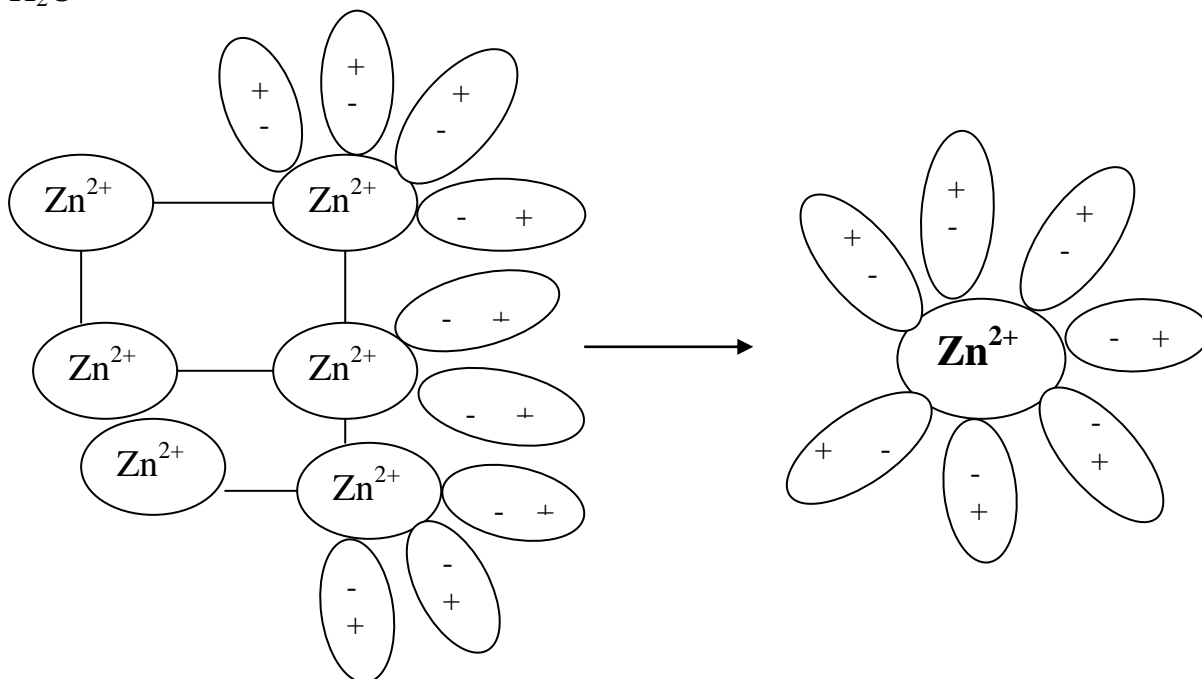
До хімічних джерел електричного струму (ХДЕС) відносяться : гальванічні елементи, акумулятори, паливні елементи. Матеріал цієї теми ми будемо вивчати на протязі двох лекцій.

1. Електродні потенціали металів.

Металевий зв'язок.

З теорії хімічного зв'язку нам відомо, що у вузлах кристалічної решітки (гратки) металу містяться позитивно заряджені йони, між якими рухаються електрони провідності, названі «електронним газом».

Якщо пластинку активного металу (наприклад, Цинку) занурити у воду : $\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{O}$



полярні молекули води гідратують йони металу, які перебувають у зовнішньому шарі, і частково переводять їх у розчин. Метал при цьому заряджається негативно, а розчин – позитивно.

Оскільки поверхня пластинки (Zn) заряджена негативно, більшість гідратованих катіонів Цинку розташовується поблизу електрода, внаслідок чого створюється подвійний електричний шар, у якому відбувається постійний обмін катіонами між розчином і пластинкою(рис.1): $Me^{n+} + ne = Me$

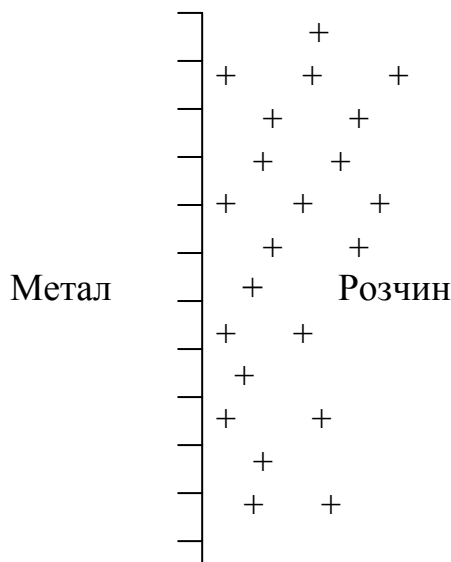


Рис.1. Подвійний електричний шар.

Цій рівновазі відповідає стрибок **потенціалу E**, величина якого залежить від природи металу, сольватуючої здатності розчинника, концентрації йонів металу, температури тощо.

Якщо метал занурити у воду, то концентрація йонів Me^{n+} , що перебувають у рівновазі з металом, є настільки малою, що її неможливо визначити аналітичними методами. Для того, щоб концентрація цих йонів була відомою і сталою величиною, метал занурюють у розчин його солі з відомою концентрацією (у нашому прикладі $Zn|ZnSO_4$).

Електродний потенціал, виміряний у стандартних умовах ($T = 298,15$ К, $P = 101,325$ кПа або 1 атм., активна концентрація йонів – 1 моль/л) називається стандартним електродним потенціалом (E°), (тобто – стандартна температура і тиск газоподібних речовин, які беруть участь у рівновазі).

Залежність електродного потенціалу від концентрації та температури визначається формулою Нернста :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{a_{ок}}{a_{відн}}$$

де R – універсальна газова стала; T – температура, n – число електронів, що приймають участь в елементарному акті окислення – відновлення, F – стала

Фарадея, $a_{ок}$ та $a_{відн}$ – активні концентрації відповідно окисленої та відновленої форм елемента. В стандартних умовах, коли $a_{ок} = a_{відн} = 1$ моль/л, $E = E^0$. Якщо підставити значення R та F , відповідно $8,314$ Дж/моль * К та $96\,485$ Кл/моль, і перейти від натуральних логарифмів до десяткових, то за температури $298,15$ К формула Нернста матиме вигляд :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{відн}}$$

Для розглянутої вище рівноваги між металом та його катіонами у розчині активна концентрація твердої речовини – металу є сталою величиною і враховується в самій величині E^0 , $a_{ок}$ – це активна концентрація йонів металу $a_{Me^{n+}}$, тому :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} * \lg a_{Me^{n+}}$$

або

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

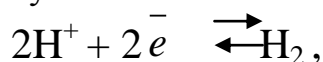
Інша картина спостерігається в системі $Cu|CuSO_4$; Купрум, як відомо, малоактивний метал (на відміну від Цинку). В цій системі катіони міді адсорбуються (осідають) на поверхні мідної пластинки і обумовлюють її позитивний заряд. Розчин при цьому набуває негативного заряду (SO_4^{2-} – аніони).

2. Вимірювання електродних потенціалів.

Цей процес здійснюють компенсаційним методом, використовуючи як стандарт **водневий електрод**.

$$E_{pt, 2H^+ / H_2}^0 = 0$$

Він являє собою скляну посудину, заповнену розчином сульфатної кислоти, у який занурена платинова пластинка, вкрита шаром високопористої платинової черні. На пластинку подають газуватий водень під тиском 1 атм., який адсорбується на платині. Молекули водню можуть віддавати електрони **Pt** носію, перетворюючись на йони H^+ . Ці електрони додаються до електронного газу металу, змінюючи потенціал пластинки. Йони H^+ , навпаки, можуть приймати електрони від цього носія. В результаті встановлюється рівновага :



якій відповідає певне значення електродного потенціалу.

Таким чином, Pt пластина одночасно є носієм газоподібного водню, каталізатором ОВР, провідником для підведення та відведення електронів.

$$E = E^0 + 0.059 \lg [H^+] = E^0 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E^0 = 0 \text{ (стандарт)}.$$

Видатний російський вчений М. М. Бекетов виміряв електродні потенціали металів і встановив **ряд активності металів**.

Чим ближче знаходиться метал до початку ряду, тим сильніші відновні властивості виявляють його атоми (Li, K, Ba, Ca тощо). Атоми металів є відновниками, а йони металів – окисниками. Чим далі від початку розміщується метал у ряду електрохімічних потенціалів, тим сильнішим окисником у водному розчині є його йони (Au^+ , Pt^{4+} , Ag^+ тощо).

3. Гальванічні елементи.

Гальванічні елементи – це пристрої, в яких енергія окисно – відновних реакцій перетворюється на електричну.

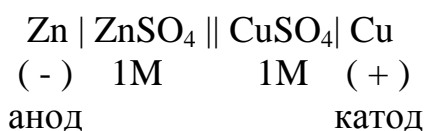
Гальванічний елемент складається з двох електродів, один з яких виконує роль окисника, а інший – відновника. Ці електроди називають відповідно, катодом і анодом. На катоді відбувається процес відновлення окисника, на аноді – окиснення відновника.

Розглянемо (дивіться демонстраційний експеримент) **елемент Даніеля – Якобі**.

Він складається з двох електродів – мідного та цинкового, в яких пластинки металів (Cu, Zn) занурені в розчини (CuSO_4 , ZnSO_4), де знаходяться відповідні йони (Cu^{2+} , Zn^{2+}). Контакт між розчинами солей здійснюється за допомогою електролітичного ключа, який, не допускаючи перемішування розчинів, забезпечує можливість спрямованого руху йонів з одного розчину в інший під дією електричного поля. Роль електролітичного ключа може виконувати пориста перегородка або розчин електроліту (наприклад, KCl), до якого для підвищення в'язкості додають желатин чи якусь іншу полімерну сполуку.

Замість рисунків (дивіться лекційну таблицю) гальванічні елементи прийнято позначати електрохімічними схемами. У цих схемах вертикальними лініями вказують границі розподілу фаз, електролітичний ключ (частіше всього пориста перегородка) зображають подвійною вертикальною лінією, а в складі розчинів електролітів, з'єднаних ключем, для спрощення наводять лише частинки, що приймають участь лише у ОВР. Зліва у схемі розташовують негативний електрод (відновник), від якого по зовнішньому електричному ланцюгу (в електрохімічній схемі його не наводять) електрони рухаються до позитивного електрода (окисника), розташованого справа.

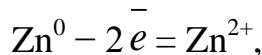
Так, для мідно – цинкового гальванічного елемента електрохімічна схема має вигляд :



$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76 \text{ В};$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.34 \text{ В}$$

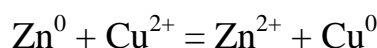
На аноді (цинковому електроді) елемента Даніеля – Якобі відбувається розчинення цинку з перетворенням його атомів на йони, тобто процес окислення :



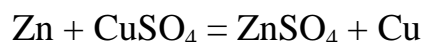
а вивільнені електрони по провіднику переходять на мідний електрод, де відбувається розрядження катіонів Купруму (процес відновлення), що супроводжується виділенням металічної міді:



Сумарне рівняння реакції, внаслідок якої у колі виникає електричний струм, матиме вигляд:



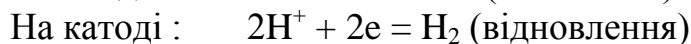
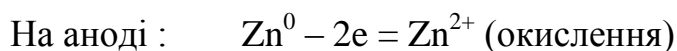
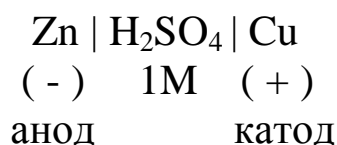
або



Із схеми видно, що в розчині катіони Zn^{2+} і Cu^{2+} переміщуються від цинкового електрода до мідного, а аніони SO_4^{2-} - у зворотному напрямку.

Максимальну різницю потенціалів електродів гальванічного елемента називають його **електрорушійною силою (ЕРС)**. $ЕРС = E_k - E_a$, у нашому прикладі $ЕРС = 0,34 \text{ В} - (-0,76 \text{ В}) = 1,1 \text{ В}$.

Елемент Вольта

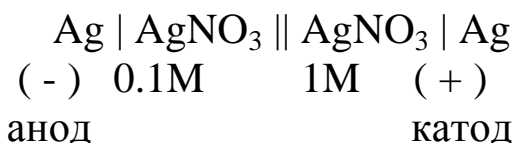


$$ЕРС = E_k - E_a = 0 - (-0,76 \text{ В}) = 0,76 \text{ В}$$

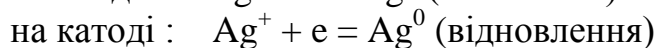
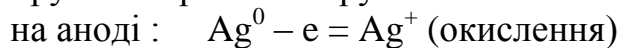
Під час роботи цього елемента Zn електрод розчиняється і зменшується концентрація йонів Гідрогену.

Концентраційний елемент

Цей елемент, наприклад :



генерує електричний струм таким чином:



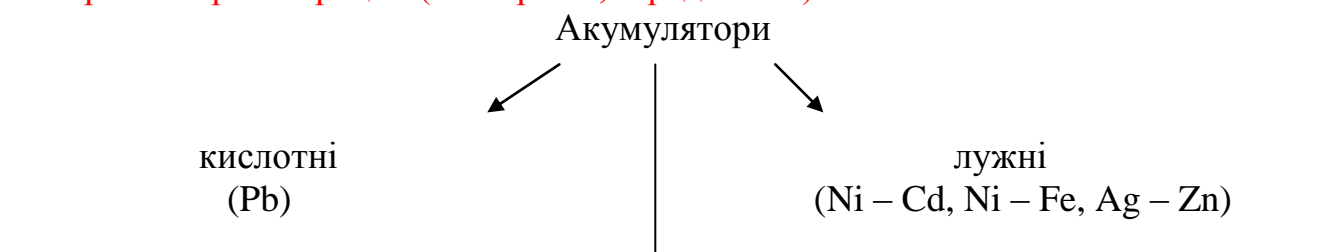
$$EPC = E_{\kappa} - E_a ; \quad E_{\kappa} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 = +0.80 \text{ B}$$

$$E_a = 0,80 \text{ B} + 0,059 \lg 0.1 = 0.741 \text{ B}$$

$$EPC = 0,80 \text{ B} - 0,741 \text{ B} = 0,059 \text{ B}.$$

Лекція 10. Хімічні джерела струму. Акумулятори - кислотні й лужні. Паливні елементи та перспективи їх застосування на транспорті. Електрохімічна корозія та захист від неї. (Розділ 2).

Акумулятори – це хімічні джерела струму, витрачену енергію яких можна регенувати, пропускаючи крізь них електричний струм і витрачаючи електричну енергію на регенерацію (електроліз, зарядження).



Найбільше використовують свинцеві кислотні акумулятори як стартерні для запуску двигунів внутрішнього згорання, аварійного освітлення тощо.

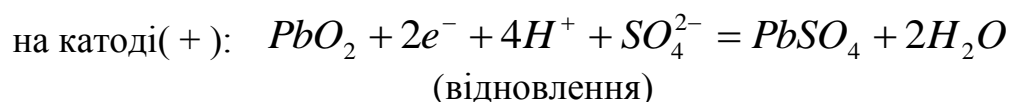
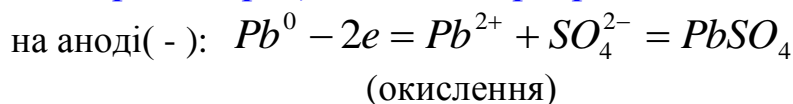


Свинцеві акумулятори функціонують завдяки окисно – відновній реакції на електродах : катоді – оксиді плюмбуму (IV) PbO_2 , аноді – металічному свинцю.

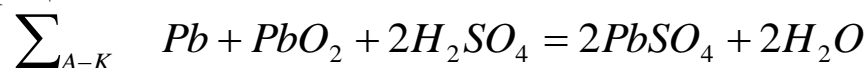


Пластини такого акумулятора виготовляють: анодні – зі свинцю, катодні – з комірчастих відливок харблею (сплаву п्लомбуму зі стибієм). У комірці катода запресовують пластичну суміш оксиду п्लомбуму (IV) з гліцерином. Ця суміш здатна тверднути, утворюючи гліцерат п्लомбуму. Готові пластини збирають у батареї і занурюють у розчин електроліту – розчин H_2SO_4 густиною $1,27 \text{ г/см}^3$.

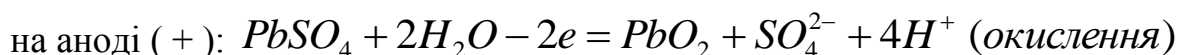
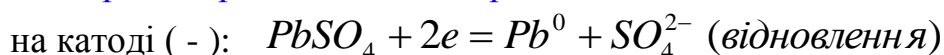
Електродні процеси під час розрядження:



Сумарний процес :



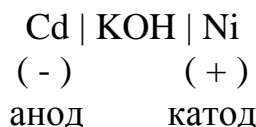
Електродні процеси під час заряджання :



Різниця потенціалів зарядженого акумулятора дорівнює 2,1 В; якщо вона знижується до 1,7 В, то це свідчить, що акумулятор треба заряджати. Під час експлуатації (роботи, розрядження) акумулятора густина електроліту (розчину H_2SO_4) знижується, тоді як під час заряджання його, навпаки, – зростає.

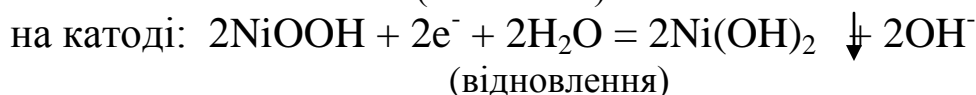
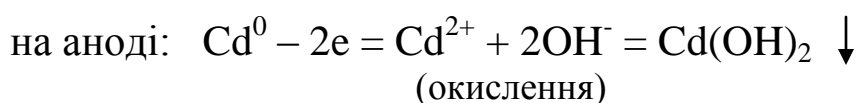
Перевагами свинцевих акумуляторів є : стабільність у роботі, велика електрична ємність, кількість розрядження – заряджання та термін зберігання (до 2 років), а недоліками – велика маса і розміри, отже, мала питома ємність, виділення водню під час розрядження та негерметичність у процесі використання агресивного електроліту.

Дещо кращими є лужні акумулятори, наприклад, нікель – кадмієві, нікель – залізні, срібно – цинкові тощо.



$$E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0.40 \text{ В};$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0.25 \text{ В}$$



$$E_{PC} = 1,36 \text{ В}$$

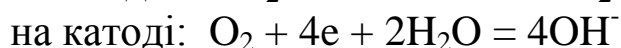
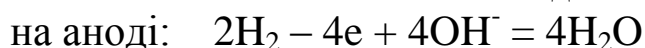
Лужні акумулятори використовуються в дорожніх машинах, мобільних телефонах тощо.

Паливні елементи

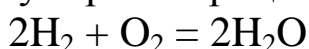
Паливні елементи – це електрохімічні генератори електричної енергії, в яких використовують принцип подавання активних матеріалів у зону хімічної реакції у міру їх витрачання.

Роль активних матеріалів негативного електрода (анода) відіграють звичайні види палива (водень, оксид карбону (II), генераторний і водяний газ, метанол тощо). Активним матеріалом катода паливного елемента може бути кисень повітря або чистий кисень. Отже, струмоутворювальна реакція в паливних елементах зводиться до окиснення (спалювання) палива.

Найбільш поширений з паливних елементів – воднево – кисневий (електроліт – розчин лугу).



Сумарний процес:



супроводжується утворенням води (екологічно чистої речовини). Саме це обумовлює перспективи застосування паливних елементів на автомобільному транспорті. Недоліки – висока вартість матеріалу електродів – платина та метали Pt – групи.

ОРТА – аноди на основі оксидів рутенію й титана, запропонували вчені Північно – Російського технічного університету (новочеркаський політехнічний інститут).

Електрохімічна корозія та захист від неї

Корозія – це процес руйнування металів внаслідок їх фізико – хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Метали при цьому окислюються і утворюють продукти корозії, склад яких залежить від умов перебігу процесу.

Слід зазначити, що корозія призводить до суттєвих матеріальних втрат внаслідок руйнування металічних частин машин та металічних конструкцій, корпусів автомобілів, суден, морських споруд, цистерн тощо. Щорічні втрати металів внаслідок корозії складають близько 10% від об'ємів їх добування. При цьому вартість самого зруйнованого металу може складати лише невелику частку загальних збитків, зумовлених витратами на ремонт обладнання, ліквідацію наслідків можливих аварій та ін. Тому вивчення даного явища та розробка методів захисту металів від корозії має велике теоретичне і практичне значення.

За механізмом процесів руйнування металів корозію розрізняють як хімічну й електрохімічну.

Хімічна корозія – це процес взаємодії металу з агресивним середовищем, яке не проводить електричний струм. Найчастіше це – високотемпературна або газова корозія та корозія в неводних середовищах. Докладніше цей вид корозії ми розглянемо на наступній лекції.

Електрохімічна корозія відбувається на межі поділу метал – розчин електроліту. Процеси, що відбуваються під час електрохімічної корозії, дуже подібні тим, які спостерігаються в гальванічних елементах.

Корозійні гальванічні пари виникають, коли два різних метали контактують між собою та з розчином електроліту.

Контактними парами можуть бути метал та домішки, яким властива металічна провідність, наприклад карбіди, нітриди, силіциди d – елементів. Електролітами в гальванічних елементах під час корозії в природному оточуючому середовищі є солі, що містяться в ґрунтових водах та в морській воді, деякі основи – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та кислоти: H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S (ці кислоти в невеликих кількостях присутні навіть у дощовій воді).

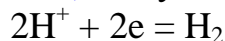
У всіх випадках метал, що кородує, окислюється (анодний процес):



Окисниками можуть бути кисень, повітря, гідроген – йони H^+ , рідше – інші реагенти. Корозія за участю кисню:



називається **кисневою деполяризацією**, а за участю гідроген – йонів:



водневою деполяризацією.

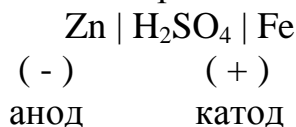
Одним з ефективних методів захисту металів від корозії є нанесення захисних покриттів. Металічні покриття мають найкращі механічні властивості: високу міцність, пластичність, високу енергію зчеплення з основою. Для таких покриттів можуть використовуватися метали як більш активні (анодне покриття), так і менш активні (катодне покриття), ніж той метал, що захищають від корозії.

У першому випадку вибирають метали, які стають пасивними внаслідок утворення на їх поверхні щільного оксидного шару (Al, Cr, Ni, Zn), у другому – метали, пасивні за своїми хімічними властивостями (Sn, Ag, Au). Коли порушується цілісність металічного покриття, активніший метал продовжує захищати виріб, а менш активний – сприяє корозії.

Для прикладу розглянемо процеси, що відбуваються, коли на оцинковане залізо потрапляє волога. У місці порушення цілісності цинкового шару виникає гальванічна пара цинк – залізо, робота якої залежить від умов і може відбуватися як з кисневою, так і з водневою деполяризацією.

Корозія оцинкованого заліза.

а) За $\text{pH} < 7$ переважає воднева деполяризація:

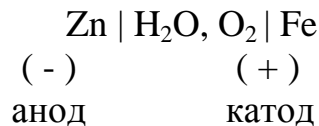


на аноді: $Zn^0 - 2e = Zn^{2+}$ (окислення)
на катоді: $2H^+ + 2e = H_2^0$ (відновлення)

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76 \text{ B}; \quad E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44 \text{ B}$$

Оскільки цинк має більш негативний потенціал, ніж залізо, він переходить у розчин. Електрони переміщуються на залізо, на ньому ж відновлюються йони водню.

б) У лужному середовищі ($pH > 7$) схему гальванічного корозійного елемента можна подати у такому вигляді:



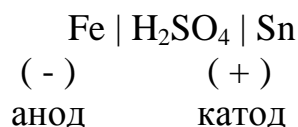
на аноді: $Zn^0 - 2e = Zn^{2+}$
на катоді: $O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-$

Тобто в цьому випадку на металічному залізі переважно відновлюється кисень, а потім йони Zn^{2+} зв'язуються з йонами OH^- , утворюючи нерозчинний гідроксид цинку:



Корозія лудженого заліза

Менш активні метали добре захищають залізо від корозії, коли не порушена цілісність покриття. Але, коли це покриття не суцільне, при контакті з розчином електроліту утворюється гальванічна пара, в якій відновником є залізо, а катодною ділянкою – саме покриття. Залізо окислюється і переходить у розчин. Корозійні процеси відбуваються за схемою:



на аноді: $Fe^0 - 2e = Fe^{2+}$ (окислення)
на катоді: $2H^+ + 2e = H_2^0$ (відновлення)

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44 \text{ B}; \quad E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0.14 \text{ B}$$

Але не треба вважати, що покриття більш активними металами завжди надійніше і краще. Неактивні метали, як правило, більш стійкі до корозії, мають кращі механічні, електричні та хіміко – біологічні властивості, і їх застосування в багатьох випадках цілком виправдано (наприклад, лудіння жерсті, сріблення електричних контактів тощо).

Лекція 11. Хімічні властивості металів. Основні методи добування металів із руд. Відновна активність металів з киснем, водою, розчинами гідроксидів, кислот, солей. Хімічна корозія металів та захист від неї під час експлуатації автотранспорту.

Зараз відомо (існують у природі та одержані за допомогою ядерних реакцій) 118 хімічних елементів, більшість з них (94) проявляють металеві властивості. Сьогодні на лекції ми розглянемо загальні властивості металів, а їхні специфічні реакції – трохи пізніше, в темах «Електроліз» та «Легкі конструкційні метали».

Нагадаємо розташування металів у періодичній системі Д. І. Менделєєва. Якщо в цій системі провести діагональ від Бора до Астата, то ліворуч унизу розташовані елементи – метали. Елементи, розташовані поблизу діагоналі, наприклад, Be, Al, Ge, Sn, Sb та деякі інші мають амфотерні властивості. Найтипівіші елементи – метали знаходяться на початку періодів (починаючи з другого).

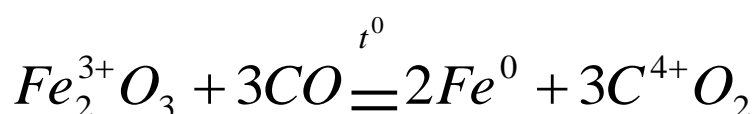
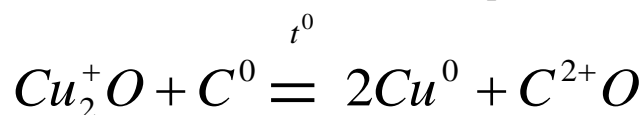
У атомів металів, як ми встановили на лекції з періодичного закону Д. І. Менделєєва, найчастіше міститься невелика кількість електронів. Дійсно, до них належать усі s – елементи, за винятком елементів першого періоду (Гідрогену та Гелію), усі d – і f – елементи, а також частина p – елементів. Слід зауважити, що у s, d і f – елементів на зовнішньому рівні знаходиться два – рідше один електрон.

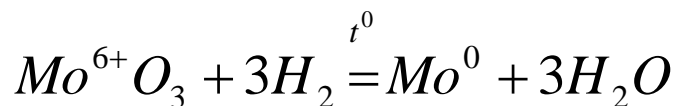
Коротко розглянемо загальні способи добування металів.

Метали зустрічаються у природі як у вільному стані (самородні метали), так і у вигляді сполук. У вигляді самородних металів можуть існувати благородні метали: аурум, платина, аргентум, паладій та інші. Купрум, аргентум, меркурій, станум можуть існувати в природі як у самородному стані, так і у вигляді сполук. Решта металів, які знаходяться у ряду стандартних електродних потенціалів до стануму, - тільки у складі сполук з іншими елементами, причому в цих сполуках вони мають позитивні ступені окиснення. Тому добування металів – це реакція відновлення їх до вільного стану.

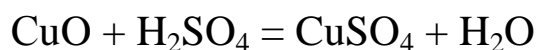
Добування металів із руд є завданням металургії. Залежно від способів добування металів розрізняють: пірометалургію, гідрометалургію й електрометалургію.

Пірометалургія посідає провідне місце в металургії. Вона охоплює шляхи добування металів з руд за допомогою реакцій відновлення, які відбуваються при високих температурах. Як відновники, найчастіше використовують вугілля (кокс), карбон (II) оксид, активні метали, водень, метан, наприклад:

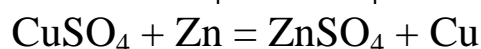
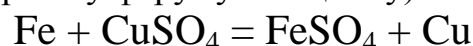




Гідрометалургія охоплює способи добування металів з водних розчинів та комплексних сполук. При цьому утворюються метали високої чистоти. Метал, що входить до складу руди, спочатку переводять у розчин за допомогою відповідних реагентів, а потім добувають його з цього розчину. Наприклад, під час обробки розбавленою сульфатною кислотою мідної руди купрум переходить у розчин у вигляді сульфату:



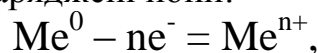
Далі купрум добувають з розчину електролізом або витисненням за допомогою більш активного металу (порошку феруму або цинку):



Електрометалургія ґрунтується на процесах добування металів за допомогою електролізу (цей матеріал ми докладніше розглянемо на відповідній лекції). Цим способом добувають переважно легкі метали: лужні та лужноземельні; алюміній. Цей шлях одержав назву **електротермічний**. Електролізом водних розчинів солей добувають хром, манган, кобальт, нікель, купрум, цинк.

Переходимо до аналізу **хімічних властивостей металів**.

Для металів характерна низька електронегативність, а отже, висока здатність віддавати електрони, тому атоми металів порівняно легко віддають електрони і перетворюються на позитивно заряджені йони:

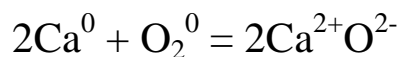


тому **метали є відновниками. В цьому і полягає їх головна і найбільш загальна хімічна властивість.**

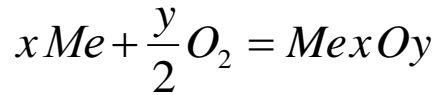
Як типові відновники, метали реагують з речовинами, здатними виявляти окислювальні властивості; серед яких можуть бути прості речовини (неметали), кислоти, гідроксиди, солі менш активних металів та деякі інші сполуки.

1. Взаємодія металів з киснем.

а) з киснем (повітря, чистим O_2) активно реагують лужні та лужноземельні метали:



Це один з прикладів **хімічної корозії, тобто процесу взаємодії металу з агресивним середовищем, яке не проводить електричний струм**. Метали, що використовуються як конструкційні матеріали (докладніше цю проблему ми будемо розглядати на окремій лекції), окислюються киснем уже за звичайних температур, на їхній поверхні з'являється шар оксидів, який гальмує подальший процес окиснення:



б) метали, що пасивуються:

Al, Cr, Mn, Ni та інші

під час контакту з киснем повітря утворюють стабільні оксидні шари, які надійно захищають ці метали від подальшої корозії.

Наприклад, оксид алюмінію має структуру корунда с t плавлення 2050 °С, тоді як сам метал має t пл. 660,4 °С.

На відміну від цих металів у заліза, як відомо, оксидна плівка не стійка і не захищає його від руйнування під час корозії.

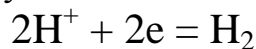
в) на інертні метали: Pt, Ag, Au, метали платинової групи кисень не діє ні за звичайних температур, ні під час нагрівання. Це забезпечує можливість використання Pt і металів Pt – групи як вискоєфективних каталізаторів хімічних і нафтохімічних процесів будь – яких температур.

2. Відношення металів до води.

Аналогічно попередній властивості по відношенню до агресивної дії води всі метали також можна розподілити на три групи.

Зокрема, усі активні метали, розміщені в ряду електрохімічних потенціалів до водню, здатні витіснити його з води та кислот – неокисників.

Потенціал електродного процесу :

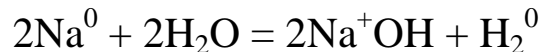


при рН = 7 становить (за рівнянням Нернста): $E = E^0 + 0,059 \lg [H^+]$

Оскільки E^0 стандартного водневого електрода дорівнює нулю, в нейтральному середовищі: $E = - 0,059 \text{ рН}$, або $E = - 0,059 * 7 = - 0,41 \text{ В}$.

а) Отже, Гідроген із води здатен витіснити тільки активні метали, стандартний потенціал, який значно нижчий, ніж – 0,41 В (це метали початку ряду електрохімічних потенціалів: Li – Mg).

Наприклад:



б) **Метали**, розміщені між магнієм і кадмієм, за нормальних умов не здатні витіснити Гідроген із води, оскільки на поверхні цих металів є захисні оксидні плівки (Магній витісняє Гідроген тільки з гарячої води).

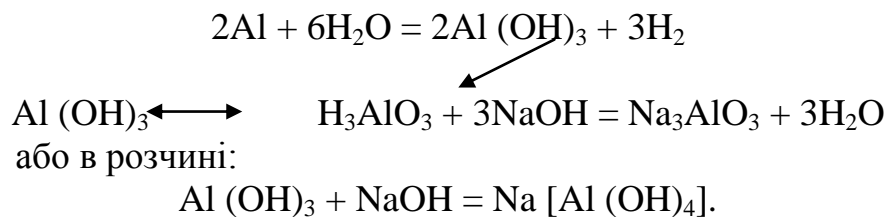
Метали, що пасивуються: Mg, Al, Zn, Cr та інші.



в) на інертні метали ($E^0 > 0$) вода не діє за нормальних умов, ні при нагріванні: Cu, Ag, Au, Hg, Pt та інші.

3. Взаємодія металів із розчинами лугів.

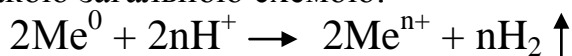
З розчинами лугів реагують ті метали (Al, Cr, Zn, Be, Pb та інші), гідроксиди яких амфотерні:



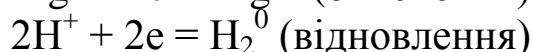
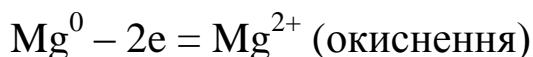
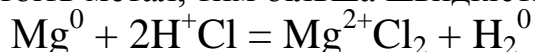
4. Взаємодія металів з розчинами кислот.

Кислоти - неокисники

З кислотами – неокисниками (тобто такими, в яких окисником є йони H^+) взаємодіють ті метали, які в ряду стандартних електродних потенціалів стоять лівіше від водню H_2^0 за такою загальною схемою:



Причому, чим лівіше стоїть метал, тим більша швидкість взаємодії:

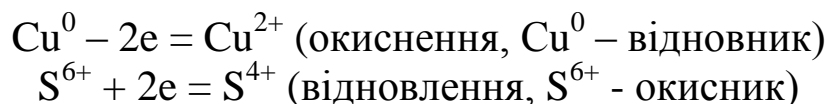
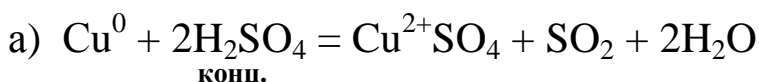
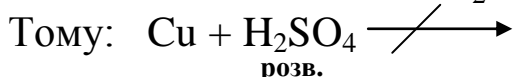
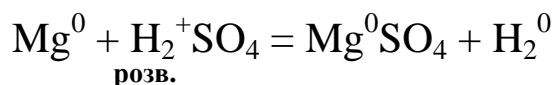


Приклади кислот – неокисників: HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , HClO_4 .

4.1 Кислоти – окисники (H_2SO_4 , HNO_3 тощо)

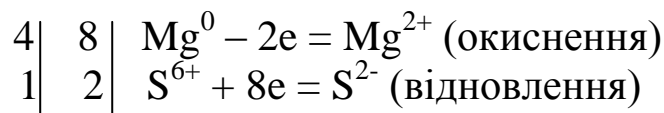
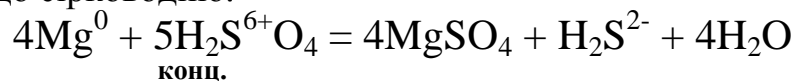
Якщо кислота, яка взаємодіє з металом, сама є окисником – HNO_3 , H_2SO_4 (конц.), та інші, то окисником буде виступати неметал, який входить до складу цієї кислоти.

(Зазначимо, що на відміну від H_2SO_4 (конц.), розведена H_2SO_4 реагує з металами за схемою):



Тобто у конц. H_2SO_4 окисник S^{6+} (сульфур у ступені окиснення +6, а точніше сульфат – аніон)

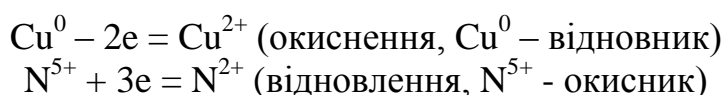
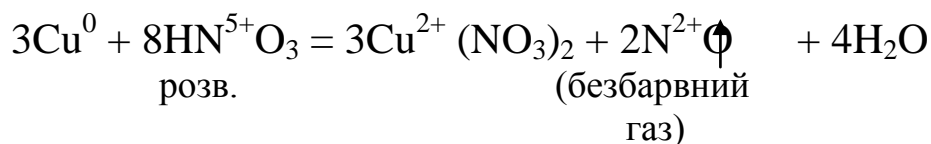
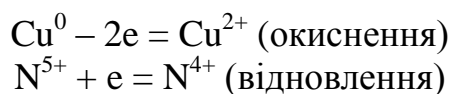
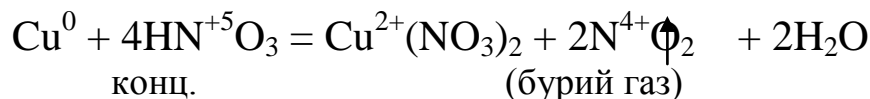
Малоактивні метали відновлюють сульфатну кислоту до оксиду SO_2 , а активні, наприклад, Mg – до сірководню:



Зробимо наступний висновок: під час контакту з концентрованою сульфатною кислотою корозії зазнає більшість металів, за винятком: Fe , Cr (вони пасивуються нею), та Ag , Au та Pt – метали, які є інертними по відношенню до неї.

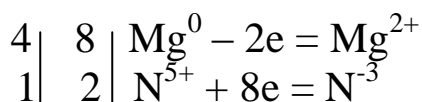
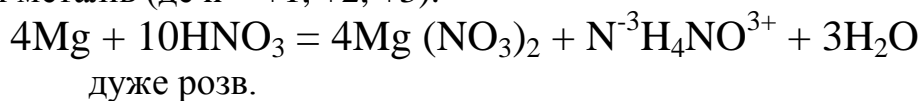
Іншим сильним окисником є нітратна кислота, окисник в неї Нітроген N^{5+} , або в цілому нітрат – йон.

Під час контакту з конц. HNO_3 корозії зазнає більшість металів, за винятком: Fe , Cr , Al (пасивація), а також Au і Pt (інертні по відношенню до цієї агресивної сполуки).

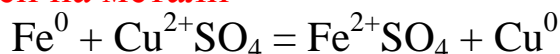


Якщо HNO_3 конц., то Нітроген N^{5+} відновлюється металами, як правило, на менший інтервал, ніж розбавленою ($C < 50\%$).

Як видно з наведених реакцій, не всі молекули кислот – окисників (дивіться також приклад з H_2SO_4) відновлюються до продуктів з нижчими ступенями окиснення, а частина їх (аніонів відповідно SO_4^{2-} і NO_3^-) витрачається на утворення солей похідних від цих кислот і катіонів металів Me^{n+} , утворених під час окиснення металів (де $n = +1, +2, +3$).



5. Дія розчинів солей на метали



У цьому випадку відновником є більш активний метал Ферум, а окисником – двозарядний йон Купруму.

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ В}; \quad t_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34 \text{ В}$$

Отже, характер взаємодії металів у всіх наведених прикладах свідчить про те, що у всіх випадках відновником виступає метал, тобто метали в хімічних перетвореннях в основному **є відновниками**.

Як вже наголошувалося, великої шкоди завдає газова корозія, тобто сполучення металів з киснем повітря.

Прикладом хімічної корозії в неелектролітах може бути руйнування циліндрів двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ). У паливі та мастильних матеріалах містяться домішки сульфуру, нітрогену, карбону, які при згорянні перетворюються на відповідні оксиди: SO_2 , SO_3 , NO , NO_2 (карбюраторний двигун). Ці оксиди є корозійно – активними речовинами, вони руйнують деталі двигунів.

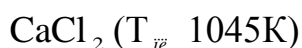
Лекція 12. Електроліз розплавів та водних розчинів. Механізм процесу і застосування послідовності розгляду іонів і молекул води на катоді й аноді. Первинні й вторинні продукти електролізу. (Розділ 1)

Під час роботи гальванічного елемента, акумулятора або поливного елемента енергія окисно – відновної хімічної реакції (ОВР) перетворюється на електричну. Але можливе і протилежне перетворення – електричної енергії на енергію хімічних реакцій. Таке перетворення має місце під час пропускання постійного електричного струму через розчин або розплави електронів. В цих випадках за рахунок електричної енергії відбуваються не самочинні окисно – відновні процеси.

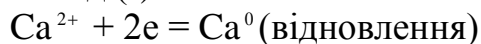
1. Електроліз розплавів

Як приклад розглянемо процеси, що відбуваються під час проходження постійного електричного струму через розплав хлориду кальцію. Для цього в розплав CaCl_2 треба занурити два електроди і сполучити їх з полюсами зовнішнього джерела постійного струму. Йони Ca^{2+} рухаються до **негативного електрода**, який в даному випадку називають **катодом**, Приймають від нього електрони і відновлюються: $\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}^0$

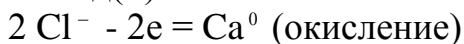
Йони Cl^- рухаються до **позитивного електрода(анода)**, віддають йому електрони і окислюються: $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$



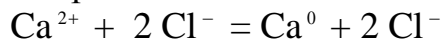
Катод (-)



анод(+)



Сумарний процес:



Таким чином, хлорид кальцію розкладається під час електролізу на прості речовини – кальцій та хлор. Слід зазначити, що в хімічних джерелах струму та при електролізі катод і анод мають протилежні знаки. Але в обох випадках на катоді відбувається процес відновлення, а на аноді – окиснення; до катода рухаються катіони, до анода – аніони.

Отже, електроліз – це не самочинний окисно – відновний процес, що відбувається під час пропускання постійного електричного струму через розчин або розплав електролізу.

Електролізом розплавів одержують мужні та лужноземельні метали, зокрема легкі конструкційні метали – берилій, магній, алюміній.

2. Електроліз водних розчинів

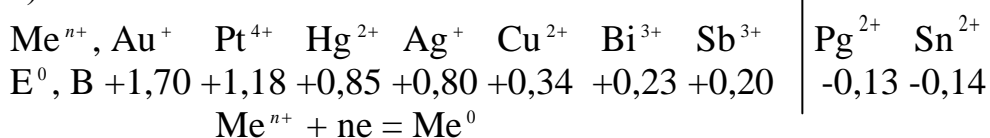
Насамперед слід зазначити, що система водного розчину більш складна, ніж розплав, а саме: до її складу, крім йонів електроліту, входять також йони H_3O^+ (кисле середовище) OH^- (лужне), а також молекули води, які можуть відновлюватися та окислюватися на відповідних електродах.

Розглянемо послідовність процесів, що відбуваються на електродах.

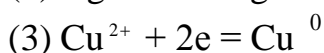
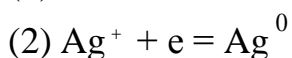
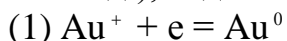
послідовність розгляду катіонів на катоді

Коли в розчині присутні кілька різновидів катіонів, на катоді насамперед відновлюються ті з них, у яких більше виражені окисні властивості, а це відповідає більш високому зазначенню редокс – (окисно – відновному) потенціалу.

Тому на катоді з високим виходом за струмом (100 %) відновлюються а) катіони малоактивніших металів:

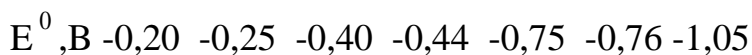
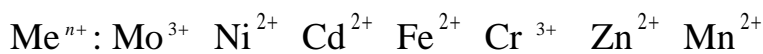


Якщо система містить суміш катіонів (це, наприклад, відбувається під час очищення міді), тоді послідовність розряду наступна:



Зробимо висновок: якщо в розчині містяться одночасно декілька йонів, то розпорядження їх відбувається в певній послідовності: з катіонів, насамперед, розряджається той, потенціал розрядження якого найбільш позитивний.

б) катіони другої групи (ряду напруги) відновлюються водночас з розрядом молекул води на катоді:

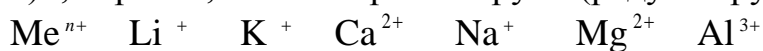


Це приводить до зниження виходу за струмом. Наприклад, при $E \hat{e} = -0,50 \text{ В}$ на катоді процеси:



Якщо $E \hat{e}$ підвищити до $-1,0\text{В}$, створюються умови для відновлення також хрому, цинку, і розкладу води. Слід підкреслити, що електролізом водних розчинів в техніці одержують такі метали як хром, манган, кобальт, нікель, купрум, цинк.

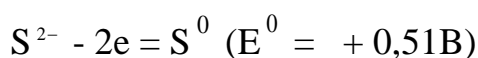
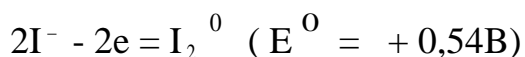
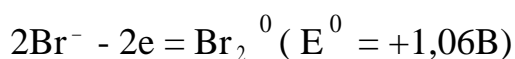
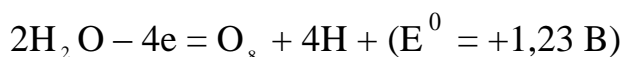
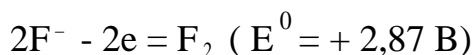
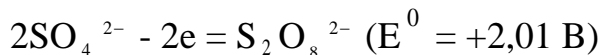
в) і, нарешті, катіони третьої групи (ряду напруги металів):



На катоді не відновлюються, замість них відновлюється гідроген води за реакцією: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Послідовність розряду аніонів на аноді

На аноді аніони окислюються в послідовності, що визначається їх відновними властивостями. Спочатку окислюється той аніон, якому відповідає більш негативне значення потенціалу (сильніший відновник). Розглянемо своєрідний ряд напруги неметалів, тобто аніонів кислот:



Отже, на аноді досить легко окислюються аніони, до складу яких не входить кисень. Тобто окиснення аніонів в у ряду Br^- , I^- , S^{2-} полегшується, і всі вони окислюються на аноді легше, ніж окисен води,

Стандартний потенціал процесу виділення якого у кислотному середовищі становить +1,23 В.

З іншого боку, кисен води на аноді окислюється легше, ніж оксигенвмісні аніони (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} та інші), в яких центральний атом має найвищий ступінь окиснення. Найбільш високе значення потенціалу ($E^0 = +2,87\text{В}$) відповідає процесу окиснення йона F^-

Таким чином, оксигенвмісні аніони та фтори – йон під час електролізу водних розчинів на аноді не окислюються, відновником є молекули води.

Приклади процесів, що відбувається під час електролізу водних розчинів солей, ми наведемо на наступній лекції, а відповідні експерименти проведемо в лабораторному практикуму.

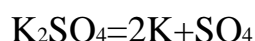
Лекція 13. Електроліз водних розчинів різних сполук. Електроліз на розчинному аноді. Закони Фарадея. Приклади електролізу на інертних електродах. Розрахунки електродних процесів. (Розділ 2).

Продовжуємо вивчати процеси електролізу водних розчинів. Зокрема, с урахуванням теоретичних положень, які ми розглянули на попередній лекції, наведемо конкретні приклади й демонстраційної експерименти.

1. Електроліз водного розчину

K_2SO_4

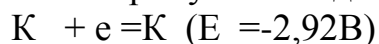
Визначимо, які процеси відбуваються на інертних (графітових) електродах. У водному розчині сульфат калію дисоціює на йони:



Катод(-)	Анод(+)
2K ($E = -2,92\text{В}$)	SO_4 ($E = +2,01\text{В}$)
H_2O ($E = -0,83\text{В}$)	H_2O ($E = +1,23\text{В}$)

Під час пропускання електричного струму через розчин йони K рухаються до катода, а йони SO_4 - до анода.

На катоді можна припустити відновлення йонів калію:



Або водню :



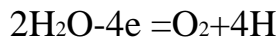
Окисні властивості гідрогену води значно вищі, оскільки процесові йони відновлення відповідає більш позитивний потенціал, і відновлення йонів K не відбувається .

Біля катода (католіт) виникає лужне середовище :

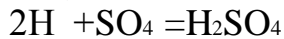


(фенолфталеїн безбарвний \longrightarrow малиновий)

На інертному аноді, як відомо, окисен води окислюється легше, ніж окисен вмісний аніон SO_4 :



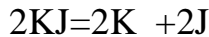
Біля анода (аноліт) виникає кисле середовище:



(лакмус синій \longrightarrow червоний)

Якщо катодний і анодний простори розділити діафрагмою, процес електролізу концентрованого K_2SO_4 можна використати для добування водню, гідроксиду калію й сірчаної кислоти.

2. Електроліз водню розчину KJ



Катод (-)	Анод(+)
2K ($E = -2,92\text{В}$)	2J ($E = +0,54\text{В}$)
H_2O ($E = -0,83\text{В}$)	H_2O ($E = +1,23\text{В}$)

На катоді : $2\text{H}_2\text{O}+2e=\text{H}_2+2\text{OH}$

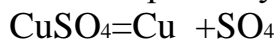
В розчині (католіт):



На аноді: $2\text{J} - 2e = \text{J}_2$

Виділяється йод. Цю реакцію використовують для одержання активного окисника йода.

2. Електроліз водню розчину CuSO_4 (на інертних електродах)

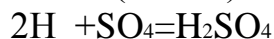


Катод(-)	Анод(+)
Cu ($E = +0,34\text{В}$)	SO_4 ($E = +2,01\text{В}$)
H_2O ($E = -0,83\text{В}$)	H_2O ($E = +1,23\text{В}$)

На катоді: $\text{Cu} + 2e = \text{Cu}$

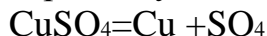
На аноді: $2\text{H}_2\text{O}-4e=\text{O}_2+4\text{H}$

Біля анода (аноліт):



Тобто на інертному (графітовому) катоді одержуємо мідне покриття. На аноді відбувається окислення води.

3. Електроліз розчину CuSO_4 на мідному (розчиненому) аноді.



Катод(-)	Анод(+)
Cu ($E = +0,34\text{В}$)	Cu ($E = +0,34\text{В}$)
H_2O ($E = -0,83\text{В}$)	SO_4 ($E = -2,01\text{В}$)
	H_2O ($E = +1,23\text{В}$)

На катоді: $\text{Cu} + 2e = \text{Cu}$ (відновлення, Cu -окислення)

На аноді: $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}$ (окислення, Cu -відновник.)

Тобто катодний процес залишається без змін (попередній приклад). А мідний анод розчиняється. Такий електрод називається розчинним. Отже в процесі електролізу

CuSO_4 з мідним анодом мідь переходить фактично з анода на катод. Такі процеси широко використовуються для очищення (рафінування) малоактивних металів, нанесення покриттів на метали тощо.

Вивчаючи залежність маси речовини, що виділяється на електродах під час пропускання електричного струму, від кількості пропущеної електрики М.Фарадея сформулював два закони електролізу.

5. Закони Фарадея.

Згідно з **першим законом Фарадея**, маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь розчин електроліту:

$$m = \frac{I t E}{F} \quad (1)$$

де: m - маса (г)

I – число тока (А)

t – час (термін) (с)

E - еквівалентна маса речовини, що виділяється на електроді,

F - стала Фарадея

F – 96487 Кл; F 96500 Кл

Якщо процес відбувається за нормальних умов, тоді об'єм водню і кисню, які виділяються відповідно на катоді й аноді обчислюють за формулами :

$$V_{\text{H}_2} = \frac{I t \cdot 11,2 \text{ л}}{F}; \quad V_{\text{O}_2} = \frac{I t \cdot 5,6 \text{ л}}{F}$$

За другим **законом Фарадея**, однакові кількості електрики, що проходять крізь розчини різних електролітів, під час електролізу виділяють еквівалентні кількості речовин.

Тобто для виділення на електроді одного еквівалента будь – якої речовини треба пропустити крізь електроліт 96500 Кл електрику. Цю кількість електрики називають сталою Фарадея.

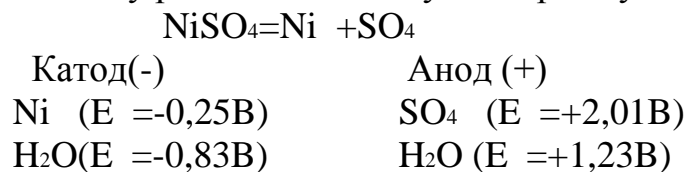
За другим законом Фарадея роблять різні обчислення для електрохімічних виробництв, а також безпосередньо визначають еквіваленти різних елементів.

Наведемо приклад такого розрахунку.

Задача 1. В процесі електролізу водного розчину NiSO_4 струмом силою 2А на протязі 40 хвилин маса катода збільшилися на 1,46г. Визначити еквівалент й атомну масу металу, а також об'єм кисню, що виділився на аноді за нормальних умов.

Рекомендації до розв'язання цієї задачі (та інших типових) наступні.

Спочатку розглянемо схему електролізу:



На катоді: $\text{Ni} + 2e = \text{Ni}$ (відновлення)

На аноді: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}$

В розчині (аноліт): $2\text{H} + \text{SO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4$

Використовуємо перший закон Фарадея

$$m = \frac{I t E}{F}$$

тоді $E = \frac{m F}{I t} = \frac{1,46 \text{ г} * 96500 \text{ Кл}}{2 \text{ А} * 40,60 \text{ с}} = 29,35 \text{ г/моль}$

Значимо, що t вимірюється в секундах (1 ампер- секунда – це 1 кулон електричного струму)

$A = 2E = 2 * 29,35 = 58,70$ (г/моль)- оскільки валентність нікелю дорівнює двом

$$V_{O_2} = \frac{I t 5,6 \text{ л}}{F}, \text{ де } 5,6 \text{ – еквівалентний об'єм кисню нормальних умов.}$$

$$V_{O_2} = \frac{2 \text{ А} * 40 * 60 \text{ с} * 5,6 \text{ л}}{96500 \text{ Кл}} = 0,278 \text{ л}$$

Лекція 14. Органічні сполуки та їх специфічні властивості. Теорія будови органічних речовин О.М.Бутлерова та її сучасна інтерпретація. Ізомерія. Класифікація органічних сполук. Використання органічних сполук на автомобільному транспорті.

У повсякденному житті, трудовій діяльності промислових виробництвах та на автомобільному транспорті повсякчас доводиться стикатися з органічними речовинами. До них відносяться пластмаси, нафтопродукти, антифризи, паливо – мастильні матеріали, барвники, лікарські препарати, миючі засоби, синтетичні волокна, клеї, плівки тощо.

У число вивчених органічних сполук (більшість їх одержана в результаті хімічних реакцій в лабораторіях і не мають аналогів у природі) сягає 20 мільйонів, і їх набагато більше, ніж неорганічних (700 тис.). Отже, ***предметом органічної хімії є вивчення складу, будови, властивостей та різноманітних перетворень органічних речовин.***

В наших двох оглядових лекціях ми досить коротко будемо акцентувати увагу та ті проблеми органічної хімії й хімії полімерів, які безпосередньо пов'язані з Вашою майбутньою спеціальністю. Слід зазначити, що органічні речовини складають основу природних наливних ресурсів – природних горючих газів, нафти, кам'яного вугілля, торфу, горючих сланців тощо. В окремій дисципліні «Використання експлуатаційних матеріалів». Ви будете більш докладніше вивчати ці питання.

1. Специфічні особливості органічних речовин.

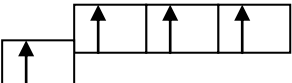
Властивість	Неорганічні речовини	Органічні сполуки
1. Агрегатний стан	т, р, г, п (плазма), конденсат Бозе - Ейнштейн	т, р, г, а полімерні – т, р
2. Різноманітність	700 тис.	> 27,5 млн.
3. Здатність до горіння	Негорючі	Горючі
4. Термостабільність	Стабільні за високих температур	Інтервал стабільності 350 – 400 °С
5. Здатність до електролітичної дисоціації	Переважно сильні електроліти	Слабкі електроліти

Причину принципових відмінностей неорганічних та органічних сполук О.М. Бутлерова (1861р.). Ми тут і в подальшому будемо оперувати її сучасною інтерпретацією.

Отже, розглянемо основні положення теорії будови органічних речовин.

- Всі особливі органічних сполук обумовлені специфікою електронної будови елемента Карбону.

C $2S^2 2P^2$  (валентність дорівнює 2)

C*  (валентність 4)
(збуджений стан)

Слід наголосити наступне: атоми Карбону, що входять до органічних сполук, мають певні особливості електронної структури, які відрізняють їх від інших хімічних елементів. Найголовнішою з них є те, що **атоми карбону в таких сполуках знаходяться у збудженому стані ($2S^1 2P^3$)**, тобто мають чотири одноелектронні орбіталі, завдяки яким утворюють чотири ковалентних зв'язки. Відповідність між числом валентних електронів і числом орбіталей на валентних підрівнях призводить до того, що утворені атомом Карбону зв'язки відзначаються високою стійкістю.

- Для атомів Карбону характерною ознакою є здатність сполучатися між собою і утворювати різної довжини ланцюги, а також цикли.

При цьому, навіть якщо між C – C –атомами виникає одинарний зв'язок, тобто утворюється однією парою електронів, він є неполярним і характеризується високою енергією:

$$E_{C-C} = 348 \text{ кДж/моль.}$$

Дуже стійкі зв'язки виникають між атомами Карбону і Гідрогену (414 кДж/моль). При цьому слід враховувати, що Гідроген є постійним партнером карбону майже в усіх органічних сполуках.

3. Зв'язки між атомами Карбону можуть бути кратними: подвійними або потрійними. Зі збільшенням кратності зростає енергія зв'язку.

Так, в етені $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$, де кратність дорівнює двом, енергія зв'язку порівняно з одинарним зростає до 635 кДж/моль, а в етині $\text{HC} \equiv \text{CH}$ з потрійним зв'язком між атомами карбону – сягає величини 830 кДж/моль.

Енергія π - зв'язку є меншою, ніж σ - зв'язку. Її можна обчислити як різницю значення енергії подвійного зв'язку (635 кДж/моль) та енергії одинарного зв'язку (348 кДж/моль), що складає 287 кДж/моль.

В органічних сполуках атоми Карбону перебувають в різних гібридизованих станах, що також збільшує енергію зв'язку.

Органічні сполуки з кратними подвійними або потрійними зв'язками між атомами Карбону відносять до **ненасичених сполук**. Коли ж атоми Карбону між собою утворюють одинарні зв'язки, такі сполуки є насиченими.

Для однотипних органічних сполук характерно утворювати гомологічні ряди. **Гомологічним рядом** називають послідовний ряд однотипних органічних сполук, кожний наступний представник якого відрізняється від попереднього на групу атомів – CH_2 -, яку називають **гомологічною різницею**.

Склад будь – якого члена гомологічного ряду можна знайти за допомогою загальних формул. Наприклад, загальна формула гомологічного ряду насичених вуглеводів – **алканів** C_nH_{2n} , де n – числовий індекс біля атома Карбону. Якщо вуглеводні мають один подвійний зв'язок (алкени), то такому гомологічному ряду відповідає формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, для сполук з одним потрійним зв'язком **алкінів** - $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$, для похідних бензолу - $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ тощо.

Органічні сполуки, які складаються тільки з атомів Карбону і Гідрогену, називаються **вуглеводнями**. При цьому розрізняють гомологічні ряди ациклічних насичених та ненасичених вуглеводнів, які називаються **аліфатичними**; насичених циклічних вуглеводів (C_nH_{2n}), які називають аліциклічними та ненасичених циклічних похідних бензолу – **ароматичних** сполук.

Інші органічні сполуки найчастіше можна розглядати як похідні вуглеводнів, до складу яких замість атомів Гідрогену входять різні **функціональні групи**. Серед функціональних груп розпізнають: гідроксильні групи – OH спиртів, карбонільні групи $\text{C} = \text{O}$ альдегідів, карбоксильні групи – COOH кислот, аміногрупи – NH_2 первинних амінів, групи – $\text{C} \equiv \text{N}$ нітрилів тощо.

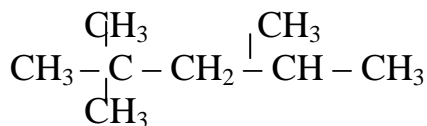
4. Для всіх класів органічних сполук дуже поширеним є **Явище ізомерії**. Воно полягає в тому, що однаковому якісному і кількісному складу можуть відповідати декілька (не менше двох) речовин, які мають різну просторову будову, а від того й різні фізичні та хімічні властивості.

Наприклад, складу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ відповідають дві сполуки: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ та $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$, перша з них належить до класу спиртів (етанол), друга – до простих ефірів (етерів).

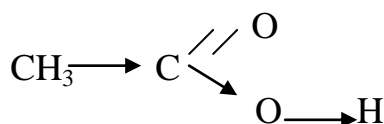
У октану C_8H_{18} – 18 ізомерів, а у декану $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – 75. Саме ізомерія є причиною різноманітності органічних сполук.

Еталонами для визначення октанового числа бензинів є Н – гептан, тобто вуглеводень лінійної структури: н- C_7H_{16} : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
його ОЧ = 0

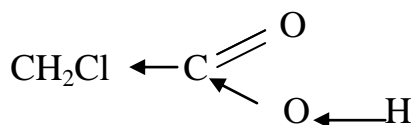
Навпаки ,для ізо – октана і - C_8H_{18} детонаційна стійкість дорівнює 100:



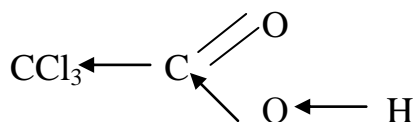
5. Атоми в молекулах органічних речовин взаємно впливають один на одного. Розглянемо цей вплив на прикладі оцтової кислоти та її похідних.



$$K_d = 1.75 * 10^{-5}$$



$$K_d = 150 * 10^{-5}$$



$$K_d = 20000 * 10^{-5} = 2 * 10^{-1}$$

Лекція 15. Органічні полімерні матеріали. Методи синтезу ВМС: полімеризація, сополімеризація, поліконденсація. Механізм і стадії процесів. Фізико-хімічні властивості полімерів і пластмас на їх основі. Перспективи використання полімерів на автомобільному транспорті

На попередній лекції ми коротко розглянули класифікацію органічних сполук.

Сьогодні ми будемо вивчати основні властивості ненасичених вуглеводнів.

Отже, однією з найважливіших реакцій, характерних для *ненасичених* вуглеводнів - алкенів та їх похідних - дієнових вуглеводнів з супряженими

подвійними зв'язками (наприклад бутадієн 1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) є реакції полі приєднання, або *полімеризації*. У таких реакціях з низькомолекулярних молекул з величезними молекулярними масами утворені речовини - *полімери*.

Полімери - це високомолекулярні сполуки макромолекули яких складаються з ланок ланцюгів мономерів, що чергуються, а також які пов'язані між собою хімічними зв'язками.

До основних методів синтезу полімерів належать наступні: полімеризація, сополімеризація, полуконденсація.

Полімеризацією називають реакцію утворення високомолекулярної речовини з молекул мономера за рахунок розриву кратних зв'язків без виділення якихось побічних продуктів. Тому якісний склад полімеру і мономера в ціле число разів більше, ніж мономеру.

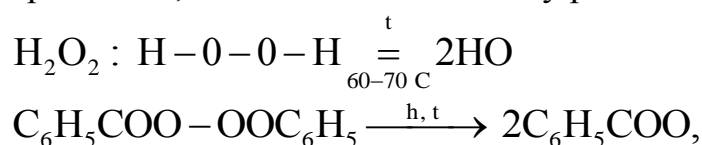
Полімеризація відбувається за ланцюговим механізмом (встановлено академіком Семеновим М.М.) і складається з трьох головних стадій:

1. збудження (ініціювання) процесу.
2. зростання ланцюга
3. обрив ланцюга

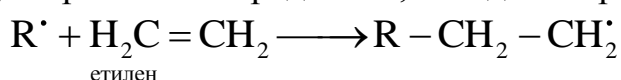
В процесі полімеризації найчастіше беруть участь тільки сполуки з кратними зв'язками. За певних умов слабкіші від - зв'язків П- зв'язків в молекулі мономера при цьому розриваються і між дещо зміненими молекулами мономерів (бірадикалами) утворюються - зв'язки, які виникають функцією «зшивання». Це супроводжується зменшенням енергії системи, а полімеризація відбувається самодовільно з виділенням тепла. Для її прискорення використовують різні каталізатори.

Ініціюванням створюються активні центри з розкриттям подвійних зв'язків у молекулах мономерів і підтримкою їх концентрації в процесі полімеризації. Для цього використовують декілька способів (нагрівання, освітлення).

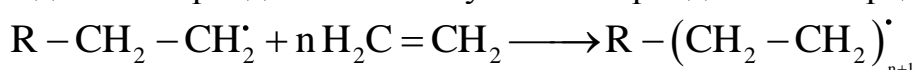
Але найчастіше використовують ініціювання пероксисполуками: H_2O_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5$ (пероксид бензолу). Такі сполуки за нагрівання легко утворюють більші радикали, які мають надзвичайну реакційну здатність



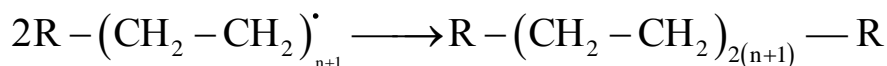
На стадії *ініціювання* радикали взаємодіють з ненасиченими молекулами мономера, утворюючи нові радикали, які здатні продовжувати реакцію:



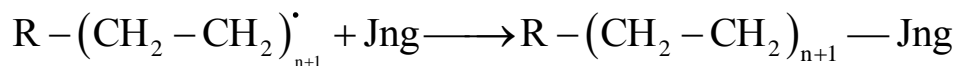
Утворений комплекс з радикала пероксиду і молекули мономера є також радикалом, який виконує роль активного центру і спричиняє *ріст ланцюга* шляхом послідовного приєднання молекул мономерів до вільних радикалів.



Активний ланцюг *обривається*, коли два радикали зустрічаються між собою:



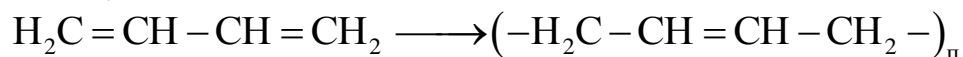
В хімічних технології обривають ланцюг за допомогою інгібіторів (оксисен, гідрохінон), які взаємодіють з вільними радикалами з утворенням насичених молекул:



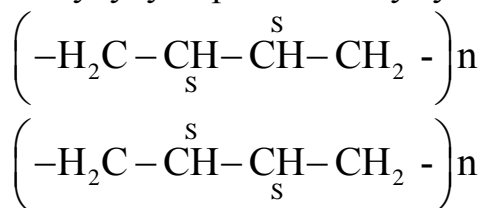
Механізм полімеризації такого типу називають *радикалами*. Є також йонний механізм - катіонний і аніонний. За йонним механізмом добувають стереорегулярні полімери.

В наукових дослідженнях нашої кафедри збудження полімеризації відбувається під дією струму. Електросинтез полімерів (полістерол, поліметилметакрилат та інші) відбувається як безпосередньо на поверхні катодів, так і в об'ємі апротонних середовищ за механізмом «живих» аніонних ланцюгів.

Розглянемо специфічні особливості *полімеризації дії нових вуглеводнів* (на прикладі бутадієну -1,3).

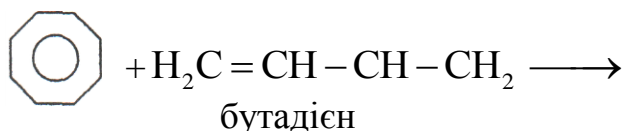
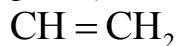


З каучуку виробляють гуму й ебоніт завдяки процесу вулканізації:

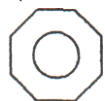
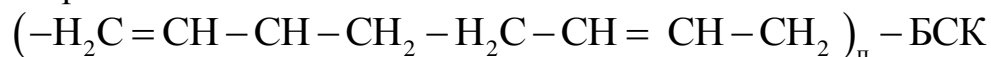


Гаряча вулканізація полягає в нагріванні каучуку з сіркою або деякими її сполуками. При цьому лінійні макромолекули зшиваються атомами сірки за місцем подвійних зв'язків, внаслідок чого утворюється тримірна просторова структура. Властивості вулканізованого каучуку покращуються: він стає більш еластичним, стійким до дії розчинників, менш старіє.

Для одержання бутадієну стирольного каучуку використовують *метод со полімеризації*:



стирол



БСК- є стійким до масил та бензинів, з цього виготовляють спеціальні сорти гуми, що використовують на автомобільному транспорті.

Переходимо до аналізу наступного методу синтезу полімерів - *поліконденсації*.

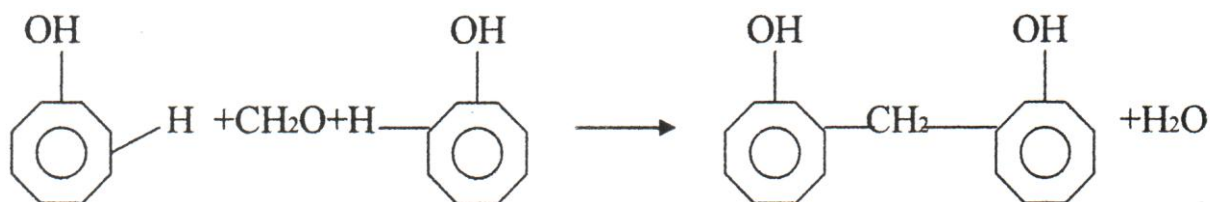
Поліконденсацією називається процес взаємодії низькомолекулярних речовин (мономерів), кожна з яких містить не менш ніж дві функціональні групи (-ОН, -СНО, -СООН тощо), що призводить до утворення полімерів (ВМС) на побічних низькомолекулярних речовин (H_2O , NH_3 , HCl , тощо).

Отже на відміну від полімеризації поліконденсація відбувається за ступінчастим (а не ланцюговим) механізмом і супроводжується утворенням поряд з полімером також побічних речовин. Звичайно, склад полімеру і вихідного номеру не збігаються.

Розглянемо взаємодію між феноменом $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ і формальдегідом HCHO .

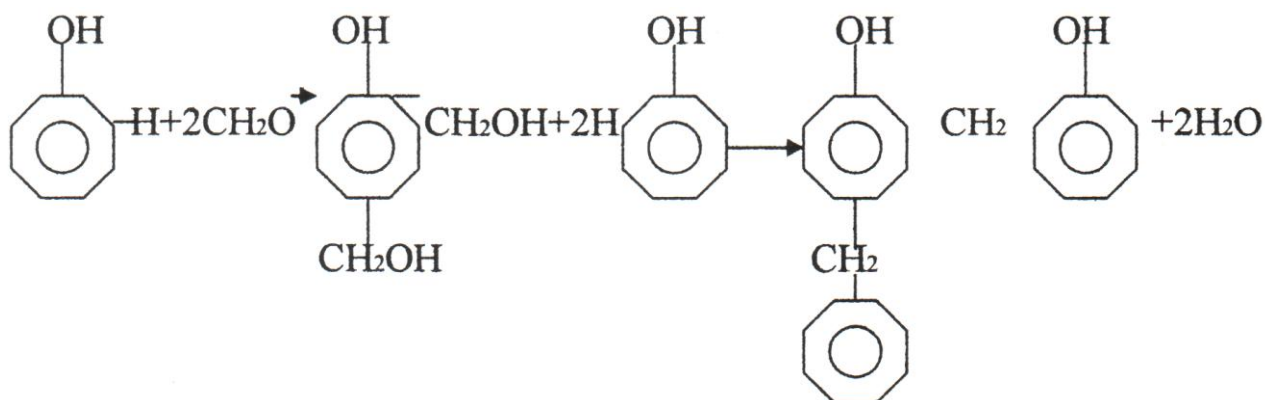
Залежно від кількісного співвідношень феномену і формальдегіду, а також від природи вибраного каталізатора тут можуть утворюватися різні продукти.

А) за умов надлишку феномену під дією кислотного каталізатора (HCl) виникає термодинамічний полімер лінійної будови, що має назву новалочна смола.



(ця група є ланкою полімеру).

За умов надлишку формальдегіду спочатку (стадія А) утворюється лінійний полімер з великим числом груп $-\text{CH}_2\text{OH}$, які зв'язані з бензольним кільцем.



Смола цієї стадії називається резолом. Вона плавиться за нагрівання і здатна розчинятися у спиртах. Це суміш низькомолекулярних продуктів. При подальшому перебігу процесу (стадія В) структура полімеру поступово стає сітчастою. Доки просторова сітка є мало розгалуженою, розчинність дещо втрачається. Продукт стадії В називають резитором. За нагрівання він перетворюється на резист (стадія С)- твердий, неплавний і нерозчинений продукт, резистів виготовляють вироби електротехнічної промисловості.

Формальдегідні смоли є основою деяких іонів, вони входять до складу клеїв, просочувальних електроізоляційних лаків тощо.

Розглянемо докладніше фізико - механічні властивості полімерів.

Як відомо, найчастіше полімери знаходяться у зв'язку або твердому стані. Зрідка тверді полімери можуть мати кристалічну будову, але найчастіше зустрічаються аморфні склоподібні й високо еластичні тверді полімерні матеріали та в'язкотекучі рідини.

Найважливішого фізико - механічною властивістю твердих аморфних полімерів є їх здатність деформуватися. Щоб її характеризувати, застосовують термомеханічний метод дослідження, за яким знаходять залежність деформації полімеру від температури і будують термохімічні криві:

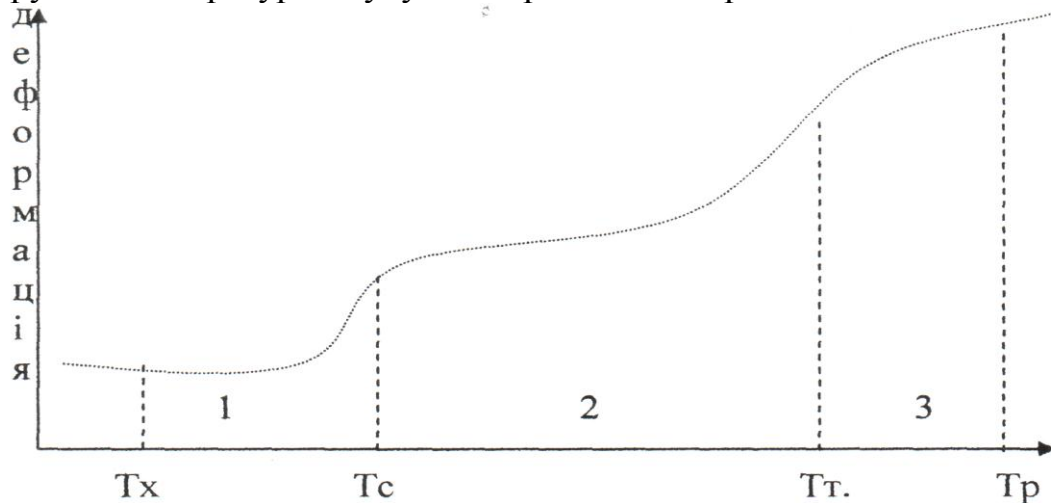


Рис. 1 Графічна залежність деформації від температури.

Термохімічна крива аморфних лінійних полімерів складається з трьох ділянок, які відповідають трьом фізичним станам полімерів:

- склоподібному (1) - від температури крихкості T_x до T_c (температури склування);
- високо еластичному (від T_c до $T_{т.}$, тобто від температури силування до температури текучості-2);
- в'язкотекучому (3-від температури текучості $T_{т.}$ до T_r - температури розкладу).

Слід підкреслити, що високо еластичний стан характерний тільки для високомолекулярних полімерних сполук.

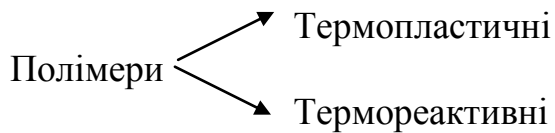
Він характеризується їх здатністю до значних оборотних деформацій під впливом навіть невеликих прикладених напруг.

Отже, перехід полімерів із склоподібного стану в в'язкотекучий пов'язаний з найрізноманітнішими видами внутрішньо молекулярних рухів.

У складно подібному стані атоми полімерного ланцюга коливаються біля рівноважного положення, а коливальний рух ланок та переміщення самого ланцюга відсутні. Високо еластичний стан характеризується здатністю полімерів згинатися за рахунок коливального руху окремих ланок, але за відсутністю переміщення молекул.

У в'язкотекучому ж стані вся макромолекула стає рухомою і здатною до переміщення.

Кожний із трьох названих станів полімерів має своє застосування.



Термопластичні: твердий \longleftrightarrow в'язкий (процес оборотній, наприклад - полістирол та інші).

Терморективні: в'язкий \longrightarrow твердий (процес необоротній, епоксидна смола).

Серед синтетичних матеріалів особливо численними й важливими для застосування на автомобільному транспорті є пластмаси.

Пластичними мисами називають індивідуальні високо полімерні матеріали і композиції на їх основі, здатні під впливом певних чинників переходити у пластичний стан, а після усунення дії чинників зберігати задану форму.

Часто необхідно надавати не тільки форму матеріалу, але й створювати нову якість. Таким вимогам відповідають багато компонентні системи.

Основі синтетичних пластмас складають високо полімерні сполуки - смоли. Вони відіграють роль зв'язуючого матеріалу. Для підвищення еластичності пластмаси і зменшення жорсткості до її складу вводять пластифікатори - високо киплячої низько молекулярні рідини, що розчиняють полімер (часто - естери фосфорної і фталевої кислот). Для пластифікатора основана на послабленій міжмолекулярних зв'язків у полімері.

Важливою складовою пластмас є наповнювачі. Залежно від цього розрізняють шаруваті та волокнисті пластмаси. Прикладами шаруватих пластмас є текстоліт, склотекстоліт, гетинакс. У волокнистих пластмасах використовують як наповнювачі скловолокно, бавовняні відходи, тирсу деревесини, азбест тощо.

Сукупність вигідних властивостей: невелика густина, висока хімічна стійкість, потрібні (задані) механічні, термо - і електроізоляційні властивості - забезпечили пластмасам широке застосування в техніці, а також на автомобільному транспорті.

Важливою особистістю полімерів є здатність утворювати плівки, що використовуються у виготовленні лаків і клеїв. Це пов'язано з розчинністю полімерів у органічних розчинниках утворюються або плівки (лаки), або міцні шви (клеї). Вибір синтетичних смол для покриттів і склеювання різних матеріалів визначається рядом властивостей полімерів: адгезією, еластичністю, механічною міцністю, нерозчинністю у воді, термостійкістю тощо.

Лекція 16. Проблема легких конструктивних цінних матеріалів та її вирішення в Україні. Магнітній і берилій, їх добування, фізико - хімічні властивості і застосування.

До легких конструкційних матеріалів (ЛКМ) відносяться такі, густина (d) яких не перевершує $d < 5$ г/см³. Це: метали, кераміка й полімери. У багатьох

галузях науки і техніці застосовуються саме ЛКМ: космічна техніка, авіація, машинобудування, зокрема автомобілебудування. Вкажемо основні експлуатаційні вимоги до ЛКМ та відповідність їм з боку металів, кераміки та полімерів.

Відповідність різних ЛКМ експлуатаційні вимогам

Вимога	Метали	Кераміка	Полімери
Висока питома міцність	+	+	+ -
Пластичність	+	-	+
Термостійкість	+	+	-
Висока корозійна стійкість	+ -	+	+

Фізико- хімічні властивості полімерів і специфіку їх використання ми детально вивчали на попередній лекції.

Кераміці притаманно висока питома міцність, термостабільність і хімічна стійкість в агресивних середовищах, але кераміка — не пластична, що викликає проблеми під час її механічної обробки.

Відповідно до металів : ми на окремій лекції розглянули хімічну корозію металів (а під час лабораторного практикуму провели відповідні експерименти) і переконалися в тому, що цілий ряд S - елементів 1 і 2 групи системи Д.І.Менделєєва (Na, K, Ca, Zr, Li та інші) відрізняються легкістю, пластичністю, але вони піддаються корозії під дією кисня, води та інших агресивних речовин.

Тобто самостійно в якості ЛКМ ці метали застосовувалися не можуть.

З цієї причини до ЛКМ (металів) відносять Берилій, Магній, Алюміній і Титан. В таблиці 2 наведені основні експлуатаційні властивості цих металів, для порівняння Феруму як основи важких конструкційних металів (ВКМ), а також - Молибдену і Вольфраму - металів космічної техніки (МКМ).

Аналіз наведених у таблиці 2 даних дозволяє, спираючись на попередню інформацію, зробити наступні висновки.

Be, Mg, Al, Ti досить легкі у порівнянні з Fe, а особливо металами космічної техніки Mo і W. Оскільки стандартні електродні потенціали цих металів мають великі від'ємні значення, в природі вони можуть знаходитися лише у вигляді сполук. Найбільш твердий із ЛКМ - титан. Для всіх ЛКМ, а також МКМ твердість у МПа і температури плавлення коренить одне з іншими і це зрозуміло.

Ентропія металу, як відомо, характеризує міру неупорядкованості системи. Отже серед ЛКМ найбільш міцна кристалічна ґратка у титана, що відбивається на його фізико - механічні властивостях.

ТАБЛИЦЯ 2.

ОСНОВНІ ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВИМОГИ ЩОДО ЛКМ,ВКМ І МКТ

Властивості	Be	Mg	Al	л	Re	Mo	W
d, г/см	1.85	1.74	2.7	4.515	7.87	10.22	19.35
E, В	-1.85	-2.36	-1.66	-1.603	-0.44	-0.20	-0.005
Твердість МПа	600	260	245	1100	490	1230	3390
t плавлення С	1284	650.5	660.4	1668	1534	2623	3422
S Дж/моль*К	9.54	32.7	28.35	30.6	27.15	28.6	32.7
N елементів систем Д.І.Менделєєва	4	12	13	22	26	42	74
Валентні електрони	2 2s	2 3s	2 1 3s3p	2 2 4s3d	2 6 4s3d	1 5 5s4d	2 4 6s5d

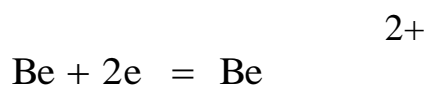
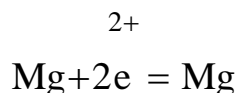
Be і Mg - це s - елементи, Al - p - елемент, а титан належить до родини ді елементів. Ферум, а також Молібден і Вольфрам - d - елементи з високими температурами плавлення й твердістю.

Переходимо до аналізу легких конструкційних металів. Слід за все зазначити, що на поверхні Be, Mg, Ti є міцні оксидні плівки (покриття), які надійно захищають ці метали від корозії. Оксид магнію утворює нестійку плівку, тому перед застосуванням сплави на основі магнію піддають оксидуванню або наносять лакові покриття.

Берилій і магній

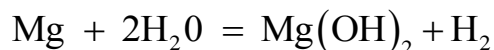
Ці метали зустрічаються в природі у вигляді мінералів: $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - берил, $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - олександрит, MgCO_3 -магнезит, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ -доломіт та інші.

Добувають метали з мінералів за допомогою електролізу розплавів; при цьому на катоді йде відновлення відповідного металу:

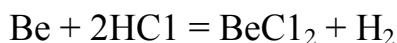


Взаємодія з водою термодинамічно можлива для Берилію і Магнію (як і для всіх елементів підгрупи Be): $\text{Me} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$

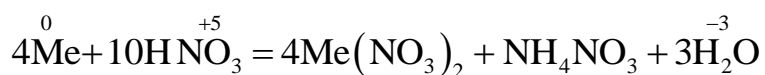
Проте, як вже підкреслювалося, поверхня берилію вкрита дуже стійкою оксидною плівкою, що не реагує з водою навіть за температури червоного жару. Магній стійкий проти дії холодної води, але енергійно взаємодіє з киплячою водою :



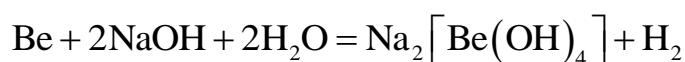
Be і Mg легко розчиняються у розбавлених розчинах кислот - не окисників з виділенням водню:



Під час взаємодії з розбавленим розчином HNO_3 серед продуктів відновлення нітратної кислоти переважає нітрат амонію, тобто Be і Mg -активні відновники:



Берилій, на відміну від магнію, здатний взаємодіяти також з лугами:



Be і Mg мають велике практичне застосування. Берилій завдяки легкості; твердості, корозійній стійкості і здатності гальмувати і відбивати нейтрони використовується у космічній техніці, атомній промисловості.

Широко застосовують різні берилієві сплави, зокрема сплав берилію з міддю (2%) - берилієву бронзу, яка має таку саму твердість, як сталь, та високу механічну і хімічну стійкість. Берилій й сплави використовують у літакобудуванні, електротехнічній та електронній промисловості. Проте застосування Берилію гальмується через шкідливу дію його на живий організм, отруйність та високу вартість металу.

Практично важливим металом є Магній. Слід зазначити, що великі кількості Магнію використовують для добування інших металів (Титану, Урану, рідкісноземельних елементів). Основна ж кількість металічного Магнію використовується для добування сплавів, які крім Магнію містять Al, Mn, Zn, Zr тощо. Це найлегші конструкційні матеріали, які застосовуються у літакобудуванні.

Лекція 17 *Науково – технічний прогрес на автомобільному транспорті та вирішення проблеми легких конструкційних матеріалів. Алюміній і титан, їх одержання. Жорсткість води та шляхи її усунення*

Як відзначалося на попередніх лекціях, на автомобільному транспорті досить поширене застосування полімерів і пластмас (як безпосередньо під час

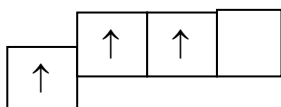
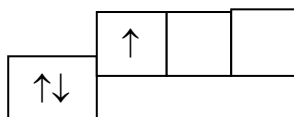
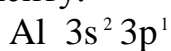
автомобілебудування, так і під час експлуатації транспорту). З цією метою використовуються також сплави на основі магнію - як самостійно, так і у вигляді компаундів з полімерами і пластмасами. Для цього також застосовуються алюміній та його сплави, властивості яких ми розглянемо сьогодні.

Алюміній

Вміст Алюмінію у земній корі становить 8% - за поширенням він займає четверте місце (після O, H і Si). Алюміній входить до складу алюмосилікатів, з яких утворена земна кора. Він трапляється у вигляді частково гідратованого оксиду $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ (боксит), а найбільша його кількість входить до складу алюмосилікатів: $KAlSi_3O_8$ - польовий шпат, $K_3Al_3H_8(SiO_4)_3$ - мусковіт (слюда), $Al_8O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ – каолін. Трапляється також і чистий Al_2O_3 - мінерал корунд.

По аналогії з добуванням Be і Mg, Al теж слід одержувати електролізом розплаву його сполук. Звертаюсь до аудиторії з питанням: чому ці метали не можна одержувати електролізом водних розчинів сполук? Відповідь вірна, бо судячи по величинам стандартних електродних потенціалів у всіх випадках відновлюватися будуть молекули води, а концентрація йонів цих металів не зміниться.

Тепер аналізуємо наступну, вже проблемну ситуацію з одержанням алюмінію з бокситу.



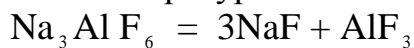
Al_2O_3 : sp^2 - гібридизація, форма молекули – правильний трикутник, в цілому сполука неполярна ($\mu=0$)

т плавлення бокситів біля $2050^\circ C$ (залежить від вмісту води). Якщо проводити електроліз розплаву цього мінералу, його треба нагріти до $2050^\circ C$ і під час електролізу (а він тривалий0 піддержувати цю температуру. Тоді який матеріал гальванічної ванни (електролізеру) Ви запропонуєте? Відповідь вірна: ферум та його сплав для цього не підходять, бо вони мають досить невисокі температури плавлення (аналіз інформації, що міститься у таблиці 2 попередньої лекції) Не підходить також титан, а використання Мо, як метала космічної техніки, недоцільне – це обумовлює дуже високу вартість самого алюмінію.

Існує й інша проблема – якщо теоретично можна знайти матеріал електролізу, то боксит, як діелектрик, не буде проводити електричний струм. Які пропозиції є в аудиторії?

Вірно, треба ввести в суміш до бокситу такі речовини, що виконують роль флюсу у виробництві чавуну, а саме – знижують температуру електролізу. Крім того, вони повинні забезпечити високу електропровідність, необхідні густину і в'язкість розплаву. Який тип хімічного зв'язку повинен бути у цих сполуках? Вірно, йонний. Отже, нині великі кількості алюмінію добувають електролізом розплавленої суміші бокситу (10%) і криоліту (90%) Na_3AlF_6 . Це суміш

плавиться за температурою 960°C і має високу електропровідність:



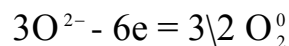
На електродах від час електролізу розплав у суміші відбуваються наступні реакції:

на катоді:



на аноді (вугільному) розряджаються оксид – іони O^{2-} , що входять до складу Al_2O_3 : $\text{Al}_2\text{O}_3^{3-} - 3\text{e} = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{O}$

або:



Умови процесу електролізу:

$$t \text{ 800- } 1000^\circ\text{C},$$

$$I = 150 \text{ кА},$$

$$U = 4\text{-}5 \text{ В}$$

Таке виробництво потребує значних витрат електроенергії та матеріалів: для виробництва 1 т алюмінію витрачається близько 2 т Al_2O_3 , 40 – 60 кг AlF_3 * 3 NaF, приблизно 20 тис кВт годин електрики, 0,75 т коксу (аноди змінюють кожні 20 днів). Тому заводи, що виробляють алюміній, будують біля великих електростанцій (Запорозька ТЕС).

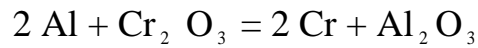
Хімічні властивості алюмінія ми розглядали на окремій (лекції хімічні властивості металів)

Доповнення наступне, а саме реакція алюмотермії:



Реакція алюмотермії, відкрита російським хіміком М.М. Бекетовим, використовується під час проведення свар очних робіт, а також одержання у чистому вигляді Cr, Mn, Fe, V, Zr, Mo, W, феросплавів.

При алюмотермії суміш розігрівається до 3500°C . За цих умов відновлюваний метал розплавлюється, а на поверхню спливає Al_2O_3 у вигляді шлаку:



Хімічні та фізичні властивості алюмінію зумовили його широке використання в народному господарстві. Значним споживанням алюмінію є авіаційна промисловість : літак на $\frac{2}{3}$ складається з алюмінію, а авіаційний двигун – на $\frac{1}{4}$ із сплавів алюмінію. Такий сплав має назву дюралю мін і містить 95 % Al, 4% Cu, 0,5 % Mg та Mn. Він міцніший від сталі і втричі легший за неї Перспективи використання Al і його сплавів в автомобілебудуванні безумовні.

Титан

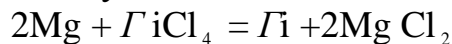
Гі 4 s² 3d² - d – елемент.

Основний мінерал Титану – рутил Гі О₂

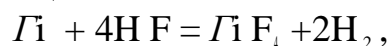
Для добування Гі руду спочатку збагачують і виділяють з неї ГіО₂, який перетворюється на ГіCl₄ за реакцією:



Тетрохлорид титану відновлюють магнієм або натрієм:



Титан на холоді хімічно маслоактивний, від стійкий проти корозії на повітрі завдяки наявності на поверхні металу захисної оксидної плівки Гі О₂. За кімнатної температури Гі повільно взаємодіє з концентрованою фторидною кислотою з утворенням Гі F₄:



А також сумішню нітратної і фторидної кислот.

Завдяки високій стійкості проти корозії, легкості і жароміцності титан використовують як матеріал для будування літаків, морських суден, космічних ракет і кораблів.

Жорсткість води та шляхи її усунення.

Жорсткість води (Ж_{f 20}) визначається числом міліеквівалентів йонів Ca²⁺ і Mg²⁺, що містяться в 1л води.

< 4 мекв/л – м'яка вода

4 – 8 мекв/л – середньої жорсткості.

Ж_{f 20} : 8 – 12 – жорстка вода;

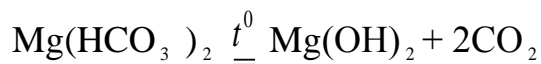
> 12 дуже жорстка вода

Типи жорсткості води

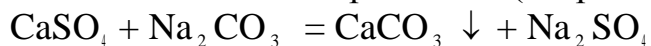


Тимчасова $J_{f, 2, 0}$ зумовлена гідроген карбонатами магнію і кальцію. Під час кіп'ятіння кислі солі руйнуються, а малорозчинні сполуки, що утворюються під час цього процесу, випадають в осад.

Ось чому гідроген карбонатна жорсткість отримала назву тимчасові:

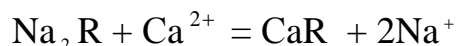
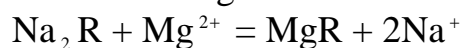


Постійну жорсткість води не можна усунути кіп'ятінням, а тільки за допомогою хімічних реактивів (натрій карбонат (сода) та інші):



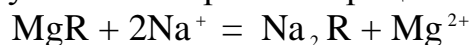
Найсучасніший метод – іонообмінний (катіонний) спосіб. Синтезовані тверді речовини, які містять у своєму складі рухливі іони, здатні обмінюватися на йони зовнішнього середовища. Такі сполуки одержали назву іонообмінні смоли і поділяють вони на дві групи: катіоніти (технічні марки КУ – 1, КУ – 2, СБС) і аніоніти (АВ – 16, АВ -17, АН – 2 – Ф). Вони нерозчинні у присутності лугів, кислот і солей

Якщо пропускати жорстку воду крізь катіони, то іони натрію будуть обмінюватися на іони Mg^{2+} і Ca^{2+} . Схематично це можна зобразити так:



З цієї схеми випливає, що іони магнію і кальцію поглинаються катіонітом і жорстокістю води усуваються.

Катіоніт можна регентувати, витрумуючи у розчині натрій хлориду, за участю якого відбувається зворотний процес:



Регенований катіоніт готовий для використання в наступному циклі пом'якшення жорсткості води.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кириченко В. І. Загальна хімія: навч. посіб. / В. І. Кириченко. – К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
2. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Н. В. Романова. – К.: Ірпень ВТФ «Перун», 2010. – 480 с.
3. Глинка Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – М.: Химия, 2011. – 704 с.
4. Ткачук Г. С. Збірник вибраних задач із загальної хімії. / Г. С. Ткачук, Г. Т. Бубенщикова. – Львів: Новий світ – 2000, 2009. – 224 с.
5. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. / Н. Л. Глинка. – М.: Химия, 2010. – 264 с.
6. Методичний посібник для виконання лабораторного практикуму з хімії галузі знань 0701 «Транспорт і транспортна інфраструктура» для студентів напрямів підготовки: 6.070106 – «Автомобільний транспорт» і 6.070101 – «Транспортні технології (автомобільний транспорт)» [Електронний ресурс] / Укладачі: Карпинець А. П., Голуб І. Є. – Електрон. дані. – Горлівка: ДВНЗ «ДонНТУ» АДІ, 2011. – 1 електрон. опт. диск (CD-R); 12 см. – Систем. вимоги: Pentium; 32 RAM; WINDOWS 98/2000/NT/XP; MS Word 2000. – Назва з титул. екрану.
7. Федішин Б. М. Хімія та екологія атмосфери: навч. посіб. / [Б.М. Федішин, Б. В. Борисюк, М. В. Вовк та ін.] – К.: Алерта, 2003. – 272 с.
8. Методичний посібник до виконання контрольних робіт з хімії для студентів-заочників галузі знань 0701 «Транспорт і транспортна інфраструктура» напрямів підготовки: 6.070106 – «Автомобільний транспорт» і 6.070101 – «Транспортні технології (за видами транспорту)» // Електрон. дані. – Горлівка: ДВНЗ «ДонНТУ» АДІ, 2014. – 1 електрон. опт. диск (CD-R); 12 см. – Систем. вимоги: Pentium; 32 MBRAM; WINDOWS 98/2000/NT/XP; MS Word 2000. – Назва з титул. екрану. – 52 стор.